

UNTERSUCHUNGEN ZUR BESTIMMUNG
DER BINDUNGSART DES WASSERS
IN SILIKATHYDRATEN

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

1968

vorgelegt von
Antonio Franco-Beyer
aus Nicotera / Süditalien

D 188



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNTERSUCHUNGEN ZUR BESTIMMUNG
DER BINDUNGSART DES WASSERS
IN SILIKATHYDRATEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Antonio Franco-Beyer

aus Nicotera / Süditalien

D 188

1. Bericht: Prof. Dr. H. Funk
2. Bericht: Prof. Dr. K. F. Jahr



Eingereicht am 7. Juli 1967

Tag der mündlichen Prüfung: 10. November 1967

Tag der Promotion:

8. JAN. 1968

	Seite
I. Einleitung	1
II. Die verschiedenen möglichen Bindungsarten von Wasser in Silikaten	5
III. Zusammenfassung früherer Untersuchungen zur Bestimmung von verschieden gebundenem Wasser in Silikaten	7
IV. Eine neue methodische Möglichkeit, die Bindungsart von Wasser in Silikaten zu bestimmen	
1. Voraussetzungen für die Anwendung und Grundlagen unserer Methode	12
2. Die Aussagemöglichkeiten über die Art der Wasserbindung aufgrund der Bestimmungswerte	18
3. Praktische Durchführung der Titrationsen nach der Dead-Stop-Methode mit K. Fischer-Reagens	24
4. Die Prüfung unserer Methode mit Hilfe von Testsubstanzen bekannter Konstitution	29
5. Messungen der Dielektrizitätskonstanten von wasserhaltigen Silikaten zur Ermittlung des Gehaltes an freiem Wasser	46
6. Beschreibung der Apparatur und Durchführung von Messungen	65
V. Die Hydratationsprodukte von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	68
1. Herstellung von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	79
2. Bisherige Kenntnisse über die Hydratation von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	81

V. 3. Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchungen an hydratisiertem $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$	82
4. Ermittlung des Kondensationsgrades der Silikatanionen im jeweils untersuchten Silikat	88
5. Untersuchungen über die Bindungsart des Wassers im hydratisierten $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$	
a) Ergebnisse durch Titration des gelösten Silikates	90
b) Feststellung des molekularen Wassers durch Messungen der Dielektrizitätskonstanten	100
c) Versuche, das freie Wasser im wasserhaltigen Silikat durch Methanol zu ersetzen	101
VI. Zusammenfassung	115
VII. Literaturverzeichnis	120

I. Einleitung und Problemstellung

Silikathydrate - die oft auch als "wasserhaltige Silikate" bezeichnet werden - sind eine wichtige Substanzklasse. Beispielsweise bei der Hydrothermalsynthese von Silikaten treten Silikathydrate als Zwischenprodukte auf, und viele Silikatminerale im Erdinneren sind unter hydrothermalen Bedingungen entstanden. Weiterhin bilden sich wasserhaltige Silikate häufig auch bei gewöhnlicher Temperatur, eine Reaktion, die an der Erdoberfläche durch Verwitterung von Tiefengesteinen laufend vor sich geht. Zum Beispiel werden Tonminerale durch Wassereinwirkung auf Feldspäte gebildet. Schließlich werden in der Silikattechnik gern Silikathydrate als Ausgangssubstanzen wegen ihrer größeren Reaktionsfähigkeit verwendet. Als wichtiges Endprodukt werden die bei der Erhärtung des Zementes sich bildenden tobermoritähnlichen Calciumsilikathydrate in großen Mengen hergestellt.

Die Konstitution dieser Calciumsilikathydrate ist - trotz ihrer umfangreichen technischen Verwendung - bisher unbekannt. Da eine röntgenographische Strukturbestimmung nicht nur bei diesen Hydratationsprodukten der Calciumsilikate, sondern darüber hinaus auch bei vielen anderen Silikathydraten wegen ihrer geringen Kristallisationsfähigkeit als kaum durchführbar erscheint, wäre es sehr wichtig, für diese häufig auftretende Substanzgruppe der Silikathydrate eine vom Kristallzustand unabhängige Methode zu entwickeln, die einen Beitrag zur Kenntnis des chemischen Aufbaues liefern könnte.

Als Silikathydrate werden im üblichen Sprachgebrauch - unabhängig von der Art der Bindung des Wassers - solche Silikate bezeichnet, die beim Erhitzen Wasser abgeben. Um bei der Bestimmung des Wassergehaltes in einem Silikat rein adsorptives Oberflächenwasser zu eliminieren, das mehr oder weniger zufällig und in Abhängigkeit von der Oberflächengröße vorhanden ist, wird üblicherweise das zu untersuchende Silikat fein gepulvert und bei 100° - 120°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei wird im allgemeinen angenommen, daß adsorbiertes Wasser entfernt, chemisch gebundenes "Konstitutionswasser" dagegen im Silikat erhalten bleibt.

Es gibt nun aber adsorptiv gebundenes Wasser, beispielsweise in Tonmineralen, das auch bei 200°C nicht vollständig abgegeben wird. Andererseits werden am Si-Atom gebundene OH-Gruppen oft schon unterhalb von 100°C unter Kondensation abgegeben.

Das ist zum Beispiel beim $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ der Fall, das bei etwa 60°C nur einen Teil seines Kristallwassers abgibt, dabei aber schon teilweise zum Na_2SiO_3 mit kettenförmigen Poly-anionen kondensiert. Während das $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ bei 100°C praktisch alles Kristallwasser abgegeben hat, dabei aber auch überwiegend unter Abgabe des "Konstitutionswassers" kondensiert ist, wird das Kristallwasser im Mineral Afwillit $\text{Ca}_3(\text{HSiO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dessen Aufbau durch eine Röntgenstrukturbestimmung von H. D. Megaw ¹⁾ bekannt ist, erst bei etwa 350°C abgegeben.

Die erwähnten Beispiele zeigen, daß die Temperatur, bei der ein Silikat Wasser abgibt, keine Aussage darüber erlaubt, wie das Wasser vor dem Erhitzen gebunden war. Silikate enthalten oft auch OH-Ionen, wie z. B. der Talk $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ oder der Kaolinit $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$, die beim Erhitzen ihren Wassergehalt über einen mehrere hundert Grad ausgedehnten Temperaturintervall abgeben.

Anhaltspunkte über die Bindungsart des Wassers in Silikaten zu haben, würde eine wertvolle Hilfe abgeben können, wenn man versucht, aus der analytisch gefundenen Zusammensetzung eine mögliche Konstitutionsformel aufzustellen. Eine solche Möglichkeit, das Wasser in einem Silikat konstitutionsmäßig zuzuordnen, kann außerdem Aufschlüsse über die chemischen Vorgänge geben, die beispielsweise bei einer Hydratationsreaktion ablaufen. Untersuchungen über die Art der Wasser-

bindung sind - nach einer Prüfung der Zuverlässigkeit der Aussagen, die die von uns verwendete und anschließend zu beschreibende Methode zuläßt - an Hydratationsprodukten des Monosilikates $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ durchgeführt worden.

II. Die verschiedenen möglichen Bindungsarten von Wasser in Silikaten

Der Wassergehalt eines Silikates wird gewöhnlich - unabhängig von seiner Bindungsart - als Glühverlust bestimmt. Die danach aufgestellte Oxydformel - beispielsweise $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - umfaßt in der Angabe der Mole H_2O pro SiO_2 alle Arten der Wasserbindung, die in der Substanz vorkommen, in den meisten Fällen aber unbekannt sind.

Die Begriffe "gebundenes Wasser" und "Konstitutionswasser" werden meist in gleicher Bedeutung verwendet und bezeichnen OH-Gruppen. Daneben kann in der Substanz noch molekulares Wasser enthalten sein, das als Adsorptions-, Kapillar-, Käfig-, Kristall- oder Zwischenschichtenwasser unterteilt werden kann.

In Silikaten sind bisher - teilweise durch Röntgenstrukturbestimmung - folgende Arten gebundenen Wassers festgestellt worden:

1. OH-Gruppen, die am Silicium gebunden sind, z. B. im Kaliumhydrogentetracyclosilikat $(\text{KHSiO}_3)_4 = \text{K}_4\text{H}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ²⁾³⁾ oder im $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; ⁴⁾
2. OH-Ionen, die mit Kationen koordiniert sind, z. B. im Kaolin $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ oder im $(\text{CaOH})_3\text{O}_3\text{SiOSiO}_3(\text{CaOH})_3$; ⁵⁾
3. molekulares Wasser, das in Silikaten enthalten sein kann, beispielsweise als

- a) Kristallwasser (z. B. im $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾ oder im Diopas $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); ⁶⁾
- b) Oberflächenwasser (z. B. adsorbiert an Silikagel);
- c) Käfigwasser (in Zeolithen);
- d) Schichtenwasser (in Tonmineralen).

Bei Silikaten ist aber nicht nur das Vorkommen von OH am Si-Atom - die formal "saure" OH-Gruppen darstellen - oder von OH-Ionen - die "basisch" sind - möglich, es können vielmehr OH-Ionen, die zu Kationen koordiniert sind, und OH-Gruppen am Silicium n e b e n e i n a n d e r in derselben Verbindung vorkommen, wie es z. B. im Dicalciumsilikat-~~4~~-hydrat ⁷⁾ der Fall ist, das durch die Einwirkung von Wasser von etwa 150°C auf Dicalciumsilikat entsteht; die Strukturformel ist $\text{HOCa}_2(\text{HOSiO}_3)$.

Die Art der Bindung des Wassers ist in einem Silikat durch einen thermischen Abbau meist nicht eindeutig zu bestimmen. Die Schwierigkeit liegt darin, daß die Temperaturen (nicht nur des verschiedenen molekularen Wassers) sich überschneiden, bei denen das enthaltene Wasser abgegeben wird. Insbesondere ist eine Überlagerung der Temperaturen der Wasserabgabe dann zu beobachten, wenn beim "Konstitutionswasser" nicht nur e i n e OH-Gruppe pro Si-Atom vorhanden ist, sondern wenn zwei ($\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{--}$) oder drei ($\text{SiO}(\text{OH})_3^-$) pro Siliciumatom in den betreffenden Anionen vorliegen. ⁸⁾

III. Zusammenfassung früherer

Untersuchungen zur Bestimmung von verschieden gebundenem Wasser in Silikaten

Es ist schon häufig versucht worden, die Bindungsart des Wassers in wasserhaltigen Silikaten festzustellen, bisher ist diese Frage aber noch nicht befriedigend gelöst worden. Man unterscheidet in Silikaten, ebenso wie in anderen Salzen, chemisch gebundenes Wasser, das in Form "saurer" OH-Gruppen ($-\text{SiOH}$) oder in Form von OH-Ionen enthalten sein kann, die koordinationsmäßig den Kationen zuzuordnen sind.

Feste Gitterplätze im Kristall nimmt das Kristallhydratwasser ein, aber auch frei bewegliche H_2O -Moleküle sind in festen Substanzen nicht selten. Die Zeolithe enthalten zum Beispiel Wasser, das in spiraligen Kanälen der Zeolithstruktur enthalten ist, Tonminerale enthalten molekulares Wasser zwischen den Silikatschichten.

In früheren Untersuchungen wurde die Unterscheidung verschiedenartig gebundenen Wassers oft ganz willkürlich festgelegt: Wasser, welches nicht bei 100°C entwich, wurde meist als Konstitutionswasser bezeichnet. Schon adsorbiertes Wasser ist nicht einfach von Kristallwasser zu unterscheiden; möglich ist diese Unterscheidung nach dem Verlauf der Entwässerungskurve: Hydrate zeigen bei bestimmten Temperaturen einen meist in stöchiometrischen Proportionen ausdrückbaren Verlust

an Wasser. Die Entwässerungskurve, die erhalten wird, wenn die Temperatur gegen den jeweils noch vorhandenen Wassergehalt aufgetragen wird, zeigt bei der Abgabe von Kristallwasser oft eine Treppenform. Ist dagegen das Wasser adsorbiert, dann erhält man einen mit steigender Temperatur allmählich ansteigenden Wasserverlust und die Kurve verläuft im allgemeinen ohne Knickpunkte. Einen solchen Kurvenverlauf hat Zambonini ⁹⁾ bei Gelen und Zeolithen beobachtet.

Beim Erhitzen von Kaolinit, einem Verwitterungsprodukt von Orthoklas, entweicht nach J. W. Mellor und A. D. Holdkraft ¹⁰⁾ der größte Teil des Wassers erst zwischen 500° - 600°C .

J. J. Fripiat und F. Toussaint ¹¹⁾ haben die Dehydroxylierung von Kaolinit zwischen 100° und 500°C genau untersucht und stellen durch konduktometrische und infrarotspektrographische Messungen drei nacheinander folgende Prozesse fest: Bei dem ersten Prozeß zwischen 100° und 360°C beobachtet man eine langsame Zunahme der Leitfähigkeit. Der zweite Prozeß zwischen 360° und 420°C ist begleitet von der Entfernung von Wasser aus dem Kristall und ist charakterisiert durch eine Abnahme der Leitfähigkeit. Oberhalb von 420°C führen die eingetretenen Gitterstörungen in der Metakaolinphase zu einer scharfen Zunahme der Leitfähigkeit.

J. Uytterhoeven ¹²⁾ untersucht die Bestimmungsmöglichkeit der Hydroxylgruppen an der Oberfläche von Kaolinit durch die

Organometalle CH_3MgJ und CH_3Li . Die Hydroxylgruppen an der Oberfläche reagieren mit den Organometallen nach dem Schema:



wobei M das Li-Atom oder die MgJ-Gruppe ist und) die Oberfläche des Kaolinkristalles.

J. J. Fripiat und M. C. Gastuche ¹³⁾ haben die Hydroxyloberfläche des Kaolinites mit schwerem Wasser behandelt und den Isotopenaustausch H-D untersucht. Dabei haben sie eine Oberflächendichte der OH-Gruppen von ungefähr 8 OH/100 Å² erhalten. Sie unterscheiden zwischen Strukturhydroxyden an der Oberfläche und Hydratwassermolekülen am Kation. Bei einer Verwendung als Katalysator spielen diese Wassermoleküle des Kaolinites eine wichtige Rolle, wie z. B. beim Krackprozeß der Mineralöle, wo sich die Aktivität des Katalysators als eine Funktion der Menge des Hydratwassers erweist.

J. J. Fripiat und P. Dondeyne ¹⁴⁾ haben am Kaolinit gezeigt, daß bei der Behandlung im Vakuum bei einer Temperatur von über 110°C sehr wahrscheinlich eine partielle, irreversible Dehydratation an der Oberfläche stattfindet, während die Dehydratation des Kationenwassers reversibel ist.

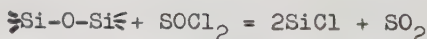
Nach J. J. Fripiat und J. Uytterhoeven ¹⁵⁾ ist die Hydroxyloberfläche des Kaolinites weniger stabil als die des Silikagels. Diese Tatsache ist auf die labile Bindung Al-OH zurückzuführen; ähnlich ist es auch bei amorphen Alumosilikaten.

H. F. W. Taylor ¹⁶⁾ untersucht röntgenographisch an Einkristallen die Probleme der thermischen Dehydratation von Hemimorphit $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Danach verursacht der Verlust des Molekularwassers, der unterhalb von 550°C erfolgt, nur eine unbedeutende Änderung in der Struktur. Bei etwa 700°C wird die Hydroxylgruppe abgebaut; dabei findet eine Umwandlung der Struktur zu $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ statt.

J. Uytterhoeven und H. Noveau ¹⁷⁾ chlorieren ein Silikagel mittels Thionylchlorid, wobei OH-Gruppen am Silicium durch Cl-Ionen ersetzt werden nach dem Schema:



Eine Spaltung der Si-O-Si-Brücke mittels Thionylchlorid nach dem Schema:



kann nicht ausgeschlossen werden; wahrscheinlich tritt diese Spaltung aber nur in einem geringen Maße auf. Die Reaktivität des Thionylchlorids wird als nicht genügend hoch festgestellt, um auch nur alle Hydroxylgruppen an der Oberfläche des Silikagels quantitativ zu bestimmen.

Ähnlich wie bei diesen Untersuchungen am Silikagel sind die meisten der bisher angewendeten Erfassungsmethoden physikalischer oder chemischer Art zur Bestimmung von H_2O , bzw. OH-Gruppen lediglich in der Lage, etwas über die Beschaffenheit und die Bindungsverhältnisse an den Partikeloberflächen aus-

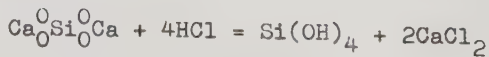
zusagen. Unser Ziel ist es dagegen, über die Bindungszustände von H_2O in einem Silikat insgesamt Informationen zu erhalten. Das wird dadurch erreicht, daß das Silikathydrat vollständig in einem wasserfreien Lösungsmittel gelöst wird, wobei sich OH-Gruppen am Silicium und OH-Ionen unterschiedlich verhalten, wie es im nächsten Abschnitt (IV) näher ausgeführt wird.

IV. Eine neue methodische
Möglichkeit, die Bindungsart von Wasser in Silikaten
zu bestimmen

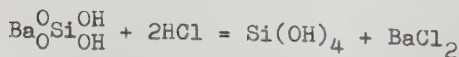
IV. 1 Voraussetzungen für die Anwendung und Grundlagen
unserer Methode

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Art der Wasserbindung in einem Silikat durch chemische Methoden zu ermitteln. Dazu wird, im Unterschied zu früheren Verfahren - bei denen stets nur die Oberfläche des wasserhaltigen Silikates und nicht das Innere des Kristalles angegriffen wurde - das Silikathydrat mit Chlorwasserstoffsäure umgesetzt und in einem wasserfreien Lösungsmittel gelöst; dafür wurde eine Lösung von trockenem Chlorwasserstoffgas in wasserfreiem Methanol verwendet.

Bei der Einwirkung der methanolischen Salzsäure auf ein säurelösliches Silikat entstehen Lösungen, die entsprechend der Gleichung:



oder



Kieselsäure enthalten, die den im Silikat vorhandenen Anionen entspricht.

Die Bestimmungsmöglichkeit der Bindungsart des Wassers im Silikat ist also auf solche Silikate beschränkt, die sich v o l l k o m m e n auflösen lassen, so daß man das gesamte im Silikat enthaltene Wasser erfassen und titrieren kann.

Die Unterschiede in der Art der Wasserbindung drücken sich nicht im Glühverlust aus (vergl. Tab. 1); sie machen sich aber bemerkbar, wenn man die bei der Titration des in methanolischer Chlorwasserstoffsäure gelösten Silikates gefundenen Wasserwerte mit den durch Glühverlust gefundenen Wasserwerten vergleicht. Wenn beispielsweise nur molekulares Wasser, bzw. Kristallwasser im Silikat enthalten ist, dann stimmt die durch Erhitzen frei werdende Wassermenge überein mit der durch Titration ermittelten Wassermenge. Ist das Wasser dagegen chemisch gebunden, dann stimmen diese beiden Werte nicht mehr überein (vergl. Reaktionen auf S. 18).

Tab. 1 gibt einige Beispiele für verschiedene Bindungsarten von Wasser in solchen Silikaten, deren Konstitution bekannt ist (Spalte 2); in Spalte 3 ist angegeben, wieviel Mole H_2O pro Mol SiO_2 diese Silikate beim Erhitzen abgeben.

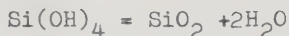
Die Art der in Lösung gehenden Kieselsäure gibt Spalte 4 an; Spalte 5 zeigt, wieviel Mole H_2O pro Mol SiO_2 nach dem Auflösen im Methanol gelöst sind, und Spalte 6 gibt an, wieviel Mole HCl pro Mol SiO_2 zum Auflösen des betreffenden Silikates verbraucht werden.

Tab. 1

1	2	3	4	5	6
Nr.	Substanz	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ Glüh- verlust	gelöste Kieselsäure	$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ gelöst in Methanol	HCl/SiO_2 Verbrauch
1	$\text{Ca}_0^0\text{Si}_0^0\text{Ca}$	0	$\text{Si}(\text{OH})_4$	0	4
2	$\text{Ca}_0^0\text{Si}_0^0\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	$\text{Si}(\text{OH})_4$	1	4
3	$\text{Ca}_3(\text{SiO}_4\text{H})_2 \cdot \boxed{2\text{H}_2\text{O}}$	$\boxed{2} + 1$	$\text{Si}(\text{OH})_4$	2	3
4	$\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot \boxed{8\text{H}_2\text{O}}$	$\boxed{8} + 1$	$\text{Si}(\text{OH})_4$	8	2
5	BaH_2SiO_4	1	$\text{Si}(\text{OH})_4$	0	2
6	$(\text{CaOH})_3\text{HSiO}_4$	2	$\text{Si}(\text{OH})_4$	3	6
7	$\text{Ca}_0^0\text{Si}_0^0\text{OH}$ OCaOH	1	$\text{Si}(\text{OH})_4$	1	4
8	$\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	0	$\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$	0	3
9	$\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	0	$\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$	0	3
10	$(\text{CaOH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$	1,5	$\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$	3	6
11	$(\text{KHSiO}_3)_4$	0,5	$(\text{H}_2\text{SiO}_3)_4$	0	1

$\boxed{}$ = Anzahl der Mole Kristallwasser

Die durch Auflösen des Silikates entstandene freie Kieselsäure kondensiert aber unter der Einwirkung des wasserentziehenden K. Fischer-Reagens, wie wir gefunden haben, wobei entsprechend der Reaktion:



aus einem Mol Monokieselsäure 2 Mole H_2O abgespalten werden.

Dieses von der Kondensation der gelösten Kieselsäure herührende Kondensationswasser wird zusammen mit dem anderen im Methanol bereits enthaltenen Wasser - wie in Tab. 1 angegeben - mittitriert.

Bei der Titration des Wassers in einer methanolischen Silikatlösung erfaßt man demnach sowohl das im Silikathydrat gebundene Wasser und auch das Kondensationswasser, das aus der betreffenden Kieselsäure entsteht. Es war deswegen wichtig festzustellen, ob in wasserfreiem Methanol gelöste Kieselsäure v o l l s t ä n d i g oder nur t e i l w e i s e unter Wasserabgabe kondensiert.

Dazu wurde eine größere Anzahl von Monokieselsäurelösungen durch Auflösen von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ in methanolischer Chlorwasserstoffsäure hergestellt.

Das durch die Zugabe von K. Fischer-Reagens zur Monokieselsäurelösung aus dem Si(OH)_4 abgespaltene Wasser wird nach der Dead-Stop-Methode ¹⁸⁾ titriert. Die so gefundenen Wassermengen betragen immer 2 Mole H_2O pro Mol SiO_2 mit einer Abweichung von +1,4 % und -0,8 % (siehe Tab. 5 auf S. 35).

Um nun festzustellen, ob sämtliche SiOH -Gruppen einer gelösten Kieselsäure auch dann vollständig zu SiO_2 und H_2O durch K. Fischer-Reagens umgesetzt werden, wenn eine bereits kondensierte Kieselsäure vorliegt, wurden solche Lösungen mit höheren Kieselsäuren hergestellt und untersucht.

Lösungen von Dikieselsäure werden durch Auflösen von $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ bzw. von $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ in methanolischer Chlorwasserstoffsäure hergestellt. Die durch Titration der gelösten Dikieselsäure gefundene Wassermenge beträgt 1,5 Mole H_2O pro Mol SiO_2 mit einer Abweichung von +1,0 % Mittelwert (vergl. Tab. 7, S. 39), bzw. +0,4 % Mittelwert (vergl. Tab. 8, S. 41).

Lösungen von Trimetakieselsäure erhält man durch Auflösen des Trimetasilikates Pseudowollastonit ¹⁹⁾ $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$, das ringförmige Anionen enthält, aber nur zu etwa 50 % löslich ist. Das ursprüngliche Molverhältnis CaO/SiO_2 von 1 : 1 ändert sich in dem Gelösten auf 1,2 : 1, d. h. aus dem Trimetasilikat wurde mehr CaO als SiO_2 herausgelöst. Die bei der Kondensation der in Lösung gegangenen Trimetakieselsäure entstandene Wassermenge beträgt 1 Mol H_2O pro Mol SiO_2 .

Lösungen von Tetrametakieselsäure werden durch Auflösen von $(\text{KHSiO}_3)_4$ ³⁾⁴⁾ in methanolischer Chlorwasserstoffsäure hergestellt. Die durch Titration ermittelte Wassermenge aus der Kondensation der entsprechenden Kieselsäure beträgt ein Mol H_2O pro Mol SiO_2 mit einer Abweichung von +0,79 % Mittelwert (siehe Tab. 10, S. 45).

Unlöslich oder nur teilweise löslich in methanolischer Chlorwasserstoffsäure sind Silikate mit hochmolekularen Ketten- oder Doppelketten-Anionen, die demnach mit Hilfe der von uns verwendeten Methode nicht untersuchbar sind.

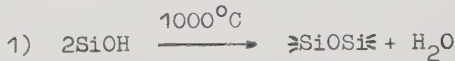
Nachdem sich nun gezeigt hat, daß bei den untersuchten Lösungen einheitlicher Kieselsäurearten jedesmal eine vollständige Kondensation eintritt, kann der entsprechende Wert an H_2O pro SiO_2 zur Auswertung der Ergebnisse der Wassertitration eines gelösten Silikates berechnet und in Abzug gebracht werden. Nach dem Abzug des bei der Kondensation der betreffenden Kieselsäure entstandenen H_2O -wertes erhält man die in Tab. 1, Spalte 5 aufgeführten Mole H_2O pro Mol SiO_2 , wie sie nach der Auflösung des Silikates in methanolischer Chlorwasserstoffsäure direkt entstehen und sich - je nach Wasserbindungsart - in charakteristischer Weise von dem H_2O -Wert, den man durch Glühverlust ermittelt, unterscheiden.

Um den richtigen Wert für das Kondensationswasser in Abzug bringen zu können, muß demnach bekannt sein, welche Art von Silikatanionen im untersuchten Silikat vorliegen.

Beim Auflösen entsteht die dem Anion entsprechende freie Kieselsäure, die beispielsweise 2 Mole H_2O pro Mol SiO_2 bei einer Monokieselsäure ergibt, 1,5 Mole H_2O pro Mol SiO_2 bei einer Dikieselsäure und 1 Mol H_2O pro Mol SiO_2 bei einer Metakieselsäure.

IV. 2 Die Aussagemöglichkeiten über die Art
der Wasserbindung aufgrund der Bestimmungswerte

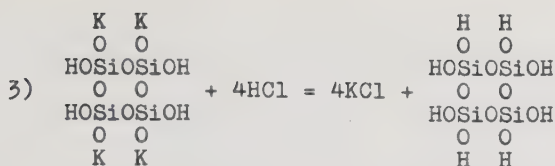
Enthält ein Silikat OH-Gruppen am Silicium, dann bildet sich beim Erhitzen dieser Substanz molekulares Wasser, wie es Gleichung 1 zeigt:



Wird dagegen dieses Silikat in wasserfreier methanolischer Chlorwasserstoffsäure gelöst, dann bildet sich die dem Silikatanion entsprechende Kieselsäure. Das Silikatanion nimmt anstelle der Kationen Protonen auf, wobei die in Lösung gehende Kieselsäure - wie es das Beispiel in Gleichung 2 zeigt - zum Teil aus den OH-Gruppen besteht, die schon im Silikat vor dem Auflösen am Silicium gebunden waren und die beim Erhitzen molekulares Wasser abgaben (Gleichung 1), und zum Teil aus OH-Gruppen, die durch Protonenaufnahme beim Auflösevorgang erst gebildet worden sind, wie es Reaktion 2 veranschaulicht:

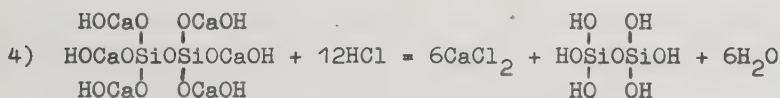


Aus der Anzahl der Mole HCl, die pro Molgewicht eines Silikates zum Auflösen verbraucht werden, läßt sich ermitteln, wieviel OH-Gruppen neu hinzugekommen sind, um die betreffende freie Kieselsäure zu bilden, wie es Reaktion 2 und 3 zeigen:



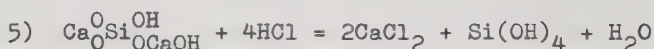
Die meisten niedrigmolekularen Kieselensäuren, die auf diese Weise entstehen, sind in Methanol löslich, wobei hervorzuheben ist, daß nach der Auflösung der in Gleichung 2 und 3 angeführten Silikate kein Wasser im Methanol enthalten ist, obwohl die betreffenden Silikate beim Erhitzen Wasser abgeben.

Einen weiteren Unterschied sollte der durch Glühverlust ermittelte Wassergehalt eines Silikates gegenüber dem H_2O -Gehalt im Methanol nach dem Auflösen zeigen, wenn OH-Ionen, die koordinativ dem Kation zuzuordnen sind, im Silikat enthalten sind, die beim Erhitzen ebenfalls molekulares Wasser bilden. Beim Auflösen in methanolischer Chlorwasserstoffsäure reagieren diese OH-Ionen durch Aufnahme von Protonen zu molekularem Wasser. Dieses Wasser findet man bei der Titration der Silikatlösung, und zwar in doppelter Menge wie beim Glühverlust, wie Reaktion 4 zeigt:

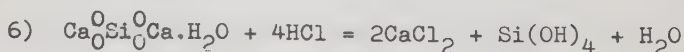


Aus den verbrauchten HCl-Molen pro Gewicht an Silikat kann man ermitteln, wieviel Protonen zur Bildung der entsprechenden Kieselensäure nötig sind (siehe Reaktionen 2, 3, 4).

Einen besonderen Fall stellen solche Silikate dar, die OH-Gruppen am Silicium und außerdem OH-Ionen am Kation enthalten. Beim Erhitzen bildet sich aus dem Dicalciumsilikat- α -hydrat, das in Gleichung 5 als Beispiel für diese Art von Silikaten angegeben ist, ein Mol Wasser. Nach dem Auflösen in methanolischer Chlorwasserstoffsäure findet man bei diesem Silikat, ebenso wie beim Glühverlust, ein Mol H_2O pro SiO_2 , wie es Reaktion 5 zeigt:



Wenn in einem Silikat molekulares Wasser, beispielsweise als Kristallwasser, Oberflächenwasser oder Schichtenwasser vorhanden ist, findet man beim Glühverlust die gleiche Menge Wasser wie nach dem Auflösen in methanolischer Chlorwasserstoffsäure, wie Reaktion 6 zeigt:



$SiOH$ und OH -Ionen ergeben - wenn jedes für sich allein im Silikat vorkommt - Unterschiede, wenn einmal die Wassermenge durch Erhitzen oder - zum anderen - nach dem Lösen in Methanol bestimmt wird; dies wurde an den Reaktionen 2, 3 und 4 demonstriert. Das g l e i c h z e i t i g e Vorkommen von $SiOH + OH$ -Ionen in einem Silikat gibt durch Glühverlust und durch Titration denselben H_2O -Wert (Gleichung 5).

Molekulares Wasser und $SiOH + OH$ -Ionen verhalten sich demnach identisch bezüglich der Menge des gebildeten Wassers

und sind nach der von uns erprobten Methode allein nicht unterscheidbar. Die Unterscheidung solcher Silikate, die $\text{SiOH} + \text{OH}$ -Ionen, bzw. H_2O -Moleküle enthalten, erfordert eine zusätzliche Untersuchung zwischen H_2O -Molekülen und $\text{SiOH} + \text{OH}$ -Ionen. Dafür schien es uns am einfachsten zu sein, das molekulare Wasser entweder zu entfernen oder seinen Gehalt mit Hilfe der hohen Dielektrizitätskonstanten von freiem H_2O zu messen. Eine Entfernung des molekularen Wassers aus dem Silikat - ohne dabei das chemisch gebundene Wasser zur Kondensation zu bringen - kann man zu erreichen versuchen, indem man die Substanz mit flüssigem Ammoniak extrahiert oder indem man durch Behandlung des Silikates mit Methanol versucht, einen Austausch von H_2O gegen CH_3OH zu erreichen (siehe Versuch auf S. 101).

Die angestellten Versuche zeigen, daß man das adsorbierte oder zwischen Silikatschichten befindliche molekulare Wasser unabhängig von eventuell vorhandenem chemisch gebundenem Wasser messen kann; das ist - wie erwähnt - wegen der hohen Dielektrizitätskonstanten (DK) des freien Wassers möglich, denn frei bewegliche H_2O -Moleküle, die beispielsweise oberflächlich adsorbiert vorliegen, haben einen viel größeren DK-Wert bei 25°C als bei -75°C . Bei -75°C stellen sich die frei beweglichen H_2O -Moleküle mit ihrem Dipolmoment nicht mehr auf das bei der Messung angelegte elektrische Wechselfeld ein, so daß bei -75°C ein Silikat mit freiem Wasser keinen höheren DK-Wert liefert als ein wasserfreies Silikat.

Wasserhaltige Silikate mit chemisch gebundenem Wasser zeigen denselben DK-Wert bei 25°C wie bei -75°C , weil keine H_2O -Moleküle mit ihren physikalischen Eigenschaften vorhanden sind. Kristallwasser, wie es beispielsweise im Dioptas ⁶⁾ enthalten ist, gibt ebenso gleiche DK-Werte bei 25°C wie bei -75°C wie chemisch gebundenes Wasser. Die Bindungskräfte zwischen dem Silikatanion und den Wassermolekülen sind in den meisten kristallisierten Verbindungen so stark, daß im angelegten elektrischen Wechselfeld das Wasser keinen Unterschied im DK-Wert beim Einfrieren gibt; deshalb ist es nicht ohne weiteres von chemisch gebundenem Wasser zu unterscheiden (vergl. Tab. 17 auf S. 63).

Das Prinzip der von uns verwendeten Methode, mit der versucht werden soll, Aussagen über die Art der in einem Silikat gebundenen Protonen zu machen, beruht auf den beschriebenen Unterschieden der H_2O -Menge, die sich einmal beim Auflösen des Silikates in methanolischer Chlorwasserstoffsäure bilden und das andere Mal als Glühverlust gefunden werden. Dabei muß - wie beschrieben - berücksichtigt werden, daß eine in Methanol gelöste, freie Kieselsäure bei der Titration mit K. Fischer-Reagens vollständig kondensiert wird. Dieser H_2O -Wert kann wie eine Konstante behandelt werden und ist bei der Auswertung der bei der Titration gefundenen H_2O -Menge in Abzug zu bringen.

Beim Vergleichen der nach den beiden verschiedenen Methoden

- Glühverlust, bzw. Titration - gefundenen Wassermengen werden in bestimmtem Umfang Aussagen über die Bindungsart des Wassers ermöglicht. Je nachdem, ob die titrierte Wassermenge kleiner, gleich oder größer ist als die durch Glühverlust gefundene Wassermenge, können Schlüsse gezogen werden, in welcher Form die Protonen im Silikat gebunden sind.

IV. 3 Praktische Durchführung
der Titrations nach der Dead-Stop-Methode
mit Karl-Fischer-Reagens

Die Titration mit K. Fischer-Reagens dient zur Bestimmung des Wassers in der methanolischen Silikatlösung und ist die erste experimentell zu lösende Aufgabe. Die Reaktion des H_2O mit dem K. Fischer-Reagens, das aus einer Lösung von Jod und Schwefeldioxyd in einem Gemisch aus Pyridin und Methanol besteht, beruht im wesentlichen auf der Reduktion des gelösten Jods durch gelöstes Schwefeldioxyd, die nur in Gegenwart von H_2O abläuft. Bei dieser Redox-Reaktion verläuft die maßgebliche Umsetzung so, daß ein Mol Jod sich mit einem Mol Schwefeldioxyd und zwei Molen Wasser umsetzt:



Der mit dem K. Fischer-Reagens zu titrierenden Lösung müssen etwa 2 bis 5 ml eines Pyridin-Methanol-Gemisches zugesetzt werden. Das Pyridin bindet die sauren Reaktionsprodukte, wodurch erst der quantitative und praktisch momentane Ablauf der Reaktion gewährleistet ist.

Der Nullpunkt dieser Redox-Reaktion wird nach der sogenannten "Dead-Stop"-Methode ermittelt. G. Wernimont und F. I. Hopkinson ²⁰⁾ haben als erste die Dead-Stop-Methode zur Bestimmung des Wassers durch Titration mit dem K. Fischer-Reagens angewendet.

Man legt an zwei völlig gleiche, in das Redox-System eintauchende Platin-Elektroden eine geringe Potentialdifferenz an (10 bis 30 mV), die von dem verwendeten Galvanometer angezeigt wird. Diese Potentialdifferenz wird von der Spannung, die bei der Polarisierung der Elektroden durch adsorbierten H_2 und O_2 entsteht, kompensiert. Damit wird der Stromzufluß unterbunden, und der Zeiger geht auf Null zurück. Dies wiederholt sich nach jeder Zugabe von K. Fischer-Reagens, solange noch H_2O vorhanden ist. In der letzten Phase der Titration geht der Galvanometerzeiger immer langsamer zurück, wenn K. Fischer-Reagens zugegeben wird. Die Depolarisation wird hervorgerufen durch die gleichzeitige Anwesenheit des Reduktionsmittels SO_2 und des Oxydationsmittels J_2 .

Der Endpunkt der Titration ist erreicht, wenn die Nadel des Galvanometers, das als Indikator dient, stärker als vorher ausschlägt und in dieser Stellung mindestens 15 bis 20 sec. unverändert bleibt.

Zur praktischen Durchführung der Titration wird das zu untersuchende Silikat zunächst aufgelöst. Dazu wird in einen 100 ml-Kolben (Abb. 1, Kolben I, S. 28) eine Einwaage von etwa 100 bis 200 mg eingebracht und danach methanolische Chlorwasserstofflösung bekannter Konzentration abgemessen und zugegeben. Mittels vorher getrockneten Stickstoffes wird dazu die Vorratlösung aus Kolben II in die auf Kolben I sitzende Meßbürette V hochgedrückt. Aus dieser Bürette läßt man dann eine gemessene Menge Chlorwasserstofflösung (4 bis 20 ml

je nach Einwaage und Zusammensetzung des Silikates) in den Kolben I unter gleichzeitigem Rühren mit einem Magnetrührer hineinfließen. Diese Lösung wird in demselben Kolben I mit absolutem Methanol aus Gefäß VI auf genau 100 ml aufgefüllt. Ein Teil dieser Lösung wird dann mit trockenem Stickstoff in die auf Kolben I sitzende Meßbürette V hochgedrückt. Aus dieser Bürette läßt man dann 25 ml in das Titriergefäß III hineinfließen. Dazu kommen 5 ml eines Gemisches von 53 Vol-% abs. Pyridin und 47 Vol-% abs. Methanol, die mit dem getrockneten Stickstoff aus Kolben IV in die Meßbürette VIII hochgedrückt wurden. Unter starkem magnetischen Rühren wird die titrationsfertige Silikatlösung mit dem K. Fischer-Reagens aus Bürette VII titriert.

Bevor man das zu untersuchende Silikat in der beschriebenen Weise auflöst und titriert, muß mehrere Male eine Leerwerttitration durchgeführt werden, d. h. es ist zu bestimmen, wieviel ml K. Fischer-Reagens von dem praktisch unvermeidbaren, geringen Wassergehalt in den verwendeten 25 ml Methanol und dem dazugefügten 5 ml Pyridin-Methanol-Gemisch verbraucht werden. Durch eine andere Leerwerttitration wird der geringe Wassergehalt in der methanolischen Chlorwasserstofflösung bestimmt. Die Anzahl ml K. Fischer-Reagens, die bei diesen Leerwerttitrationen verbraucht werden, müssen von den bei der Titration der Silikatlösung verbrauchten ml K. Fischer-Reagens abgezogen werden. Aus der so ermittelten Anzahl an ml K. Fischer-Reagens wird berechnet, wieviel titrierbares Wasser

in 25 ml der betreffenden Silikatlösung enthalten sind.

Aus einem aliquoten Teil der Silikatlösung aus Kolben I bestimmt man durch Titration mit einer $n/10$ NaOH-Lösung (Methylrot als Indikator) den nicht verbrauchten Überschuß an Chlorwasserstoff. Daraus wird die Menge Chlorwasserstoff, die zum Auflösen des Silikates benötigt wurde, berechnet, indem man diesen Überschuß von dem gesamten verwendeten Chlorwasserstoff abzieht. Nach jeder Titration läßt man die Flüssigkeit aus dem Titriergefäß III durch einen nahe dem Boden angebrachten Auslauf XII abfließen.

Alle Messungen wurden unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit durchgeführt, wozu die ganze Titrierapparatur innen unter getrocknetem Stickstoff gehalten wird. Die zwei Waschflaschen IX und X, die etwas Quecksilber enthalten, wirken als Überdruckventil für den aus einer Stahlflasche entnommenen Stickstoff und verhindern außerdem einen Luftzutritt aus der Atmosphäre. Damit das wasserfreie Methanol beim Umgießen nicht in Kontakt mit der Luft kommt, wird es in einer Flasche XI vorrätig gehalten. Ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes Trocknungsrohr XIII sorgt dafür, daß keine feuchte Luft in die Bürette VII hineinströmt, wenn aus derselben das K. Fischer-Reagens in das Gefäß III fließt.

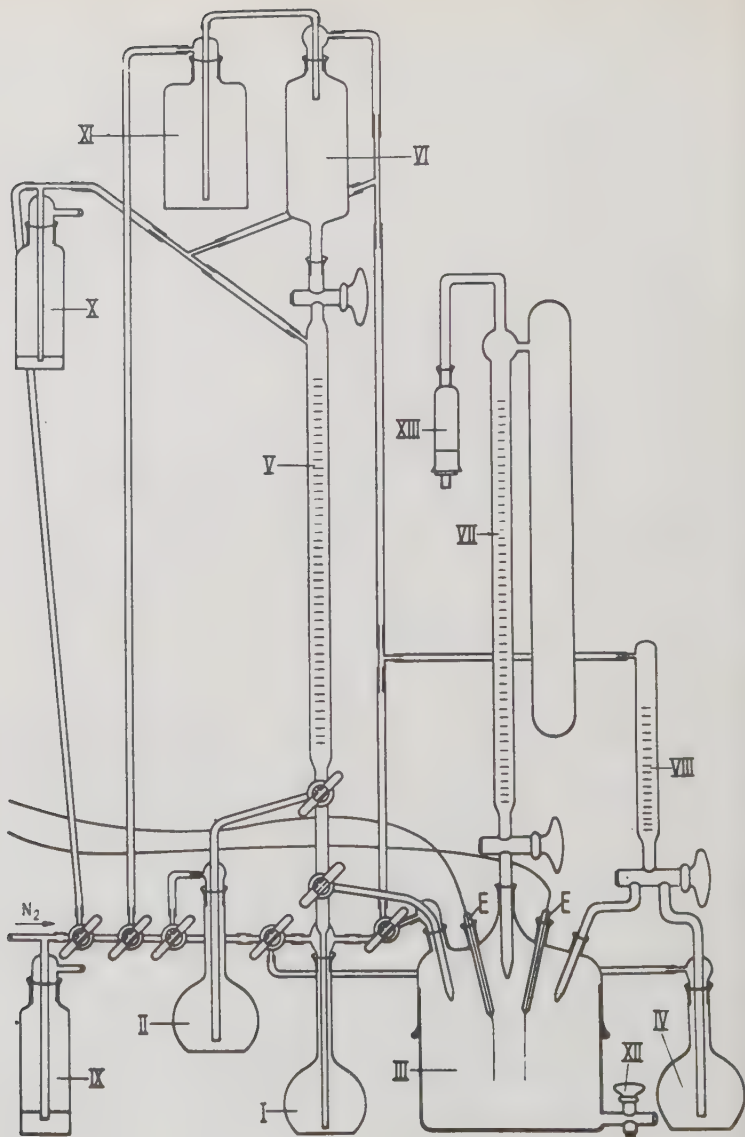


Abb. 1 Apparatur zur Auflösung der Silikatproben und anschließenden H_2O -Titration nach der Dead-Stop-Methode mit Karl-Fischer-Reagens

IV. 4 Die Prüfung unserer Methode mit Hilfe
von Testsubstanzen bekannter Konstitution

Es werden zunächst zahlreiche Testtitrationen a) von eingewogenen Wassermengen durchgeführt, um festzustellen, mit welcher Genauigkeit das eingewogene Wasser durch Titration mit K. Fischer-Reagens gefunden wird.

Danach wird unsere Methode mit folgenden reinen Substanzen bekannter Konstitution, die in methanolischem Chlorwasserstoff gelöst wurden, geprüft; nämlich mit:

- b) CaO
- c) Ca(OH)_2
- d) $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$
- e) BaH_2SiO_4
- f) $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$
- g) $(\text{CaOH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$
- h) $(\text{KHSiO}_3)_4$

a) Test-Titrations von eingewogenen Wassermengen

Es werden mit K. Fischer-Reagens Titrations an Methanol mit hinzugefügten Wassermengen durchgeführt, um die erzielbare Genauigkeit bei dieser Art der Wassertitration zu ermitteln. Die vorher gewogene Wassermenge (30 - 40 mg), die sich in einer Glaskapillare befindet, wird durch die Öffnung E in das Titriergefäß hineingebracht (Abb. 1, S. 28), in dem sich 25 ml abs. Methanol befinden. Unter magnetischem Rühren läßt man aus der Bürette VII das K. Fischer-Reagens in das Titriergefäß einfließen. Die Titration ist beendet, wenn der Zeiger des Dead-Stop-Meßinstrumentes (METROHM der Firma HERISAU, Schweiz) den größten Ausschlag auf der Skala erreicht und in dieser Stellung etwa 15 bis 20 Sekunden verharret.

In einer vorhergehenden Titration ist der Titer des K. Fischer-Reagens bestimmt worden, sowie der unvermeidbare Gehalt an Wasserspuren im "abs." Methanol (Leerwerttitration). Dieser Leerwert wird von dem gesamten bei der Titration gefundenen Wasser abgezogen.

Der Titer des verwendeten K. Fischer-Reagens betrug 4 mg H_2O/ml . 25 ml des für die Titration verwendeten abs. Methanols verbrauchten 0,2 ml K. Fischer-Reagens, sie enthielten also 0,8 mg H_2O .

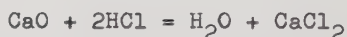
Tab. 2 (S. 31) zeigt die Resultate der Titrations mit verschiedenen Wasser-Zusätzen. Aus den Resultaten geht hervor, daß die Fehlergrenze bei der Wasserbestimmung durch Titration mit K. Fischer-Reagens bis zu +1,20 % beträgt (Mittelwert +0,4 %).

Einwaage H ₂ O mg	K.Fischer- Lösung gesamter Verbrauch in ml	K.Fischer- Lösung Verbrauch f. eingew. H ₂ O in ml	gefunden H ₂ O in mg	Fehler H ₂ O mg %
40	10,2	10,0	40,0	0,0
38	9,7	9,5	38,0	0,0
33	8,5	8,3	33,3	+0,9
30	7,7	7,5	30,0	0,0
32	8,3	8,1	32,4	+1,2
35	9,0	8,8	35,2	+0,5
33	8,5	8,3	33,3	+0,9
38	9,7	9,5	38,0	0,0
38	9,7	9,5	38,0	0,0
35	9,0	8,8	35,2	+0,5

Tab. 2 Titrationen von eingewogenen Wassermengen
mit K. Fischer-Reagens

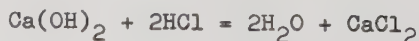
b), c) Titrationen von CaO- und Ca(OH)₂-Lösungen in chlorwasserstoffsaurem Methanol mit K. Fischer-Reagens

Nach dem Erhitzen auf 1000°C enthält CaO kein Wasser mehr - gibt also keinen Glühverlust - dagegen entsteht beim Auflösen dieser Substanz Wasser, und zwar ein Mol H₂O pro Mol CaO nach der Gleichung:



Dieses H₂O wird durch Titration mit dem K. Fischer-Reagens mit einer Fehlergrenze von 0,90 % (Mittelwert) gefunden (vergl. Tab. 3, S. 33).

Ca(OH)₂, das beim Glühen ein Mol H₂O pro CaO abgibt, liefert beim Auflösen in methanolischer Chlorwasserstofflösung 2 Mole H₂O pro CaO nach der Gleichung:



Diese 2 Mole H₂O werden durch Titration mit dem K. Fischer-Reagens mit einer Fehlergrenze von 1,02 % (Mittelwert) gefunden (vergl. Tab. 4, S. 33).

Titer: 2,1 mg H₂O/ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 0,9 ml K. Fischer-Reagens.

Einwaage CaO in mg	Verbrauch für 25 ml CaO-Lösung an K.Fischer- Reagens in ml	gef. H ₂ O in mg	ber. H ₂ O in mg	Fehler H ₂ O mg %	Verbr. HCl in mg	Fehler HCl mg %
208	9,0	68,04		+1,47		
	9,0	68,04	67,0	+1,47	135	+0,7
	9,0	68,04		+1,47		
224	9,5	72,24		+0,33		
	9,5	72,24	72,0	+0,33	144	+0,22
	9,5	72,24		+0,33		

Tab. 3 Titration von CaO-Lösungen mit K. Fischer-Reagens

Einwaage Ca(OH) ₂ in mg (H ₂ O als Glühverl. in mg)	Verbrauch für 25 ml Ca(OH) ₂ -Lösung an K.Fischer- Reagens in ml	gef. H ₂ O in mg	ber. H ₂ O in mg	Fehler H ₂ O mg %	Verbr. HCl in mg	Fehler HCl mg %
95,5 (23,3)	6,5	47,04		+0,95		
	6,5	47,04	46,6	+0,95	93,8	+0,86
	6,5	47,04		+0,95		
121,2 (29,5)	8,0	59,64		+1,09		
	8,0	59,64	59,0	+1,09	117	+0,80
	8,0	59,64		+1,09		

Tab. 4 Titrationen von Ca(OH)₂-Lösungen mit K. Fischer-Reagens

d) Titrationen von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Lösungen in chlorwasserstoffsaurem Methanol mit K. Fischer-Reagens

Ein Mol $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ = 172 mg wird in 10 ml Methanol, in dem 200 mg HCl enthalten sind, gelöst. Nach der Gleichung auf S. 12 bildet sich Monokieselsäure, die in Lösung geht. Nach dem Verdünnen dieser Lösung mit Methanol auf 100 ml verbrauchen 25 ml Lösung bei der Titration a) 5,33, b) 5,33 c) 5,33 ml K. Fischer-Reagens.

Titer: 2,2 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,2 ml K. Fischer-Reagens.

25 ml der Silikatlösung verbrauchen 5,33 - 1,2 (Leerwert) = 4,13 ml; in 100 ml Silikatlösung (Titer = 2,2) sind 36,34 mg H_2O = 2,02 Mol H_2O pro Mol SiO_2 enthalten.

Tab. 5 auf S. 35 gibt sämtliche H_2O -Werte wieder, die bei den Titrationen von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Lösungen gefunden wurden. Danach werden bei der Titration mit dem K. Fischer-Reagens immer 2 Mole H_2O pro Mol SiO_2 gefunden; das bedeutet, daß die bei der Auflösung von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ gebildete Monokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ vollständig nach der Gleichung:



kondensiert, wobei also 1 Mol $\text{Si}(\text{OH})_4$ 2 Mole H_2O liefert.

Tab. 5 Titrationen von Si(OH)_4 -Lösungen mit K. Fischer-Reagens.

Einwaage $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ in mg	Verbrauch für 25 ml Si(OH)_4 -Lösung an K.Fischer- Reagens in ml	gef. H_2O (titr.) in mg	ber. H_2O aus Si(OH)_4 in mg	Fehler H_2O mg %	Verbr. HCl in mg	Verbr. HCl ber. in mg	Fehler HCl mg %
172	5,35	36,5		+1,4			
	5,35	36,5	36,0	+1,4	144,5	144	+0,34
	5,35	36,5		+1,4			
172	5,25	35,7		-0,8			
	5,25	35,7	36,0	-0,8	144,0	144	0,0
	5,25	35,7		-0,8			
172	5,3	36,08		+0,22			
	5,3	36,08	36,0	+0,22	145,0	144	+0,69
	5,3	36,08		+0,22			

Titer: 2,2 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,2 ml K. Fischer-Reagens.

e) Wassertitrationen in einer Lösung von BaH_2SiO_4

0,1 molare Lösungen von $\text{Na}_2\text{H}_2\text{SiO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ und BaCl_2 wurden bei 100°C in äquivalenten Mengen zugegeben, wobei ein Fällungsprodukt der ungefähren Zusammensetzung BaH_2SiO_4 ²¹⁾ entsteht. Diese Substanz gibt 1,4 Mole H_2O pro SiO_2 beim Erhitzen auf 1000°C ab. Zur Bestimmung des Wassergehaltes nach dem Auflösen wurde die Substanz - wie auf S. 24 beschrieben - gelöst und mit K. Fischer-Reagens titriert. Die methanolische Lösung trübte sich wegen BaCl_2 -Ausscheidung.

Bei den Titrationen der methanolischen BaH_2SiO_4 -Lösungen findet man eine gesamte Wassermenge, die 2,4 Mole H_2O pro SiO_2 entspricht (vergl. Tab. 6, S. 37).

Da zum Auflösen dieses wasserhaltigen Silikates 2 Mole HCl pro Mol SiO_2 nötig sind, d. h. nur 2 Protonen zur Bildung der Monokieselsäure, die bei der Titration $2\text{H}_2\text{O}$ pro Mol SiO_2 liefert, verbraucht werden, ist das Wasser im BaH_2SiO_4 in Form von OH -Gruppen anzunehmen (vergl. Reaktion 2 auf S. 18).

Im Unterschied zu Titrationen von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Lösungen, die auch 2 Mole H_2O pro Mol SiO_2 liefern, braucht man zur Auflösung von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ nicht 2 Mole HCl pro Mol SiO_2 wie beim BaH_2SiO_4 , sondern 4 Mole HCl pro Mol SiO_2 .

Da man nicht genau 2 Mole H_2O pro SiO_2 findet, sondern 2,4 Mole H_2O pro SiO_2 , liegen mit aller Wahrscheinlichkeit diese restlichen 0,4 Mol H_2O pro SiO_2 als adsorbiertes Wasser im Silikat vor (vergl. DK-Messungen Tab. 17 auf S. 63).

Tab. 6 Titrationen von BaH_2SiO_4 -Lösungen mit K. Fischer-Reagens.

Einwaage BaH_2SiO_4 in mg (H_2O als Glühverl. in mg)	Verbrauch für 25 ml Lösung an K. Fischer- Reagens in ml	H_2O gef. durch Titra- tion in mg	SiO_2 in der Ein- waage in mg	$\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$
190,0 (20,7)	5,5	36,00	49,20	2,44 : 1
	5,5	36,00		
	5,5	36,00		
133,0 (14,9)	4,2	25,60	34,80	2,45 : 1
	4,2	25,60		
	4,2	25,60		

Titer: 2,0 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,0 ml K. Fischer-Reagens.

f) Titrationen von methanolischen Dikieselsäurelösungen

Das verwendete Disilikat $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ wurde aus NaOH , CaCO_3 und SiO_2 (Quarz) in stöchiometrischem Mengenverhältnis durch Reaktion in festem Zustand bei 1100°C hergestellt.

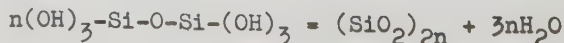
Eine quantitative Analyse ergab eine Zusammensetzung, die folgendem Molverhältnis entspricht: $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:0,51:1$.

Beim Auflösen von $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in methanolischer Chlorwasserstoffsäure entsteht die Dikieselsäure $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Si-(OH)}_3$. Zur Bestimmung der von gelöster Dikieselsäure durch Einwirkung von K. Fischer-Reagens abgespaltenen H_2O -Menge wurde das Disilikat unter N_2 -Schutz eingewogen und in methanolischer Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; diese Lösung wurde mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt und - wie auf S. 24 beschrieben - titriert.

Titer: 2,1 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 0,9 ml K. Fischer-Reagens.

Tab. 7 auf S. 39 gibt sämtliche H_2O -Werte wieder, die bei Titrationen von $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ -Lösungen gefunden wurden. Die Tabelle zeigt, daß bei der Titration immer 1,5 Mole H_2O pro SiO_2 gefunden werden; das bedeutet, daß die gebildete Dikieselsäure unter Einwirkung des K. Fischer-Reagens vollständig nach der Gleichung:



kondensiert.

Tab. 7 Titrationen von Dikieselsäurelösungen mit K. Fischer-Reagens.

Einwaage $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in mg	Verbrauch für 25 ml Dikiesel- säurelösung an K.Fischer- Reagens in ml	gef. H_2O (titr.) in mg	ber. H_2O aus $(\text{OH})_3$ SiOSi $(\text{OH})_3$ in mg	Fehler H_2O mg %	Verbr. HCl in mg	Verbr. HCl ber. in mg	Fehler mg %
120	3,55	22,26	22,0	+1,2			
	3,55	22,26	22,0	+1,2	89,0	88,0	+1,1
	3,55	22,26	22,0	+1,2			
165	4,55	30,66	30,4	+0,85			
	4,55	30,66	30,4	+0,85	122	121	+0,82
	4,55	30,66	30,4	+0,85			

Titer: 2,1 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 0,9 ml K. Fischer-Reagens.

Die in Tab. 7 auf Seite 39 aufgeführten Werte wurden durch Verwendung des Disilikates $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ nachgeprüft. Hergestellt wurde diese Verbindung aus NaOH und SiO_2 (Quarz) in stöchiometrischem Mengenverhältnis durch Zusammenschmelzen bei 1100°C . Das erkaltete Disilikat war glasig und hatte eine Zusammensetzung, die folgendem Molverhältnis entspricht:

$$\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1,48:1.$$

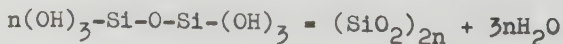
Beim Auflösen von $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ in methanolischer Chlorwasserstoffsäure entsteht ebenfalls die Dikieselsäure $(\text{OH})_3\text{-Si-O-Si-(OH)}_3$. Zur Bestimmung der von gelöster Dikieselsäure durch Einwirkung von K. Fischer-Reagens abgespaltenen H_2O -Menge wurde das Disilikat unter N_2 -Schutz eingewogen und in methanolischer Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; diese Lösung wurde mit Methanol auf 100 ml aufgefüllt und - wie auf S. 24 beschrieben - titriert.

Titer: 2,1 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 0,9 ml K. Fischer-Reagens.

Tab. 8 auf S. 41 gibt sämtliche H_2O -Werte wieder, die bei Titrationen von $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ -Lösungen gefunden wurden.

Die Tabelle zeigt, daß bei der Titration immer 1,5 Mole H_2O pro SiO_2 gefunden werden; das bedeutet, daß auch hier die gebildete Dikieselsäure unter Einwirkung des K. Fischer-Reagens vollständig nach der Gleichung:



kondensiert.

Tab. 8 Titrationen von Dikieselsäurelösungen mit K. Fischer-Reagens.

Einwaage $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ in mg	Verbrauch für 25 ml Dikiesel- säurelösung an K.Fischer- Reagens in ml	gef. H_2O (titr.) in mg	ber. H_2O aus $(\text{OH})_3\text{SiOSi}$ $(\text{OH})_3$ in mg	Fehler H_2O mg %	Verbr. HCl in mg	Veror. HCl ber. in mg	Fehler HCl mg %
114	3,3	20,16	20,0	+0,8			
	3,3	20,16	20,0	+0,8	81,4	80,5	+1,2
	3,3	20,16	20,0	+0,8			
142	3,9	25,20	25,20	0,0			
	3,9	25,20	25,20	0,0	101,0	100	+1,0
	3,9	25,20	25,20	0,0			

Titer: 2,1 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 0,9 ml K. Fischer-Reagens.

g) Titrationen von methanolischen $(\text{CaOH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$ -Lösungen

Beim Auflösen in methanolischer Chlorwasserstoffsäure des wasserhaltigen Disilikates $(\text{CaOH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$ folgender Zusammensetzung: $\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 2,95:1,52:1$ entsteht die Dikieselsäure $(\text{OH})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$.

Die Dikieselsäurelösungen werden - wie auf S. 24 beschrieben - titriert, wobei stets $1/4$ der Silikatlösung titriert wird.

Das bei der Kondensation der gelösten Dikieselsäure entstehende und - wie üblich - in Abzug zu bringende Wasser ergibt sich aus dem Kondensationsgrad der Silikatanionen in dem untersuchten Calciumsilikathydrat. Dieser Kondensationsgrad wurde nicht selber bestimmt, sondern übernommen; es handelt sich um ein Disilikat, das bei der Kondensation der in Lösung gehenden Dikieselsäure durch Einwirkung des K. Fischer-Reagens 1,5 Mole H_2O pro SiO_2 abgibt (vergl. Versuche auf S. 38, 40). Das bei der Titration gefundene Wasser, abgesehen von dem Kondensationswasser, ist doppelt so groß wie das durch Glühverlust gefundene Wasser. Das bedeutet, daß das im wasserhaltigen Disilikat $(\text{CaOH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$ enthaltene Wasser in Form von OH-Ionen am Calcium gebunden ist (vergl. S. 32 und Tab. 4 auf S. 33).

Tab. 9 auf S. 43 gibt die H_2O -Werte wieder, die bei den Titrationen der Disilikatlösungen mit K. Fischer-Reagens gefunden wurden.

Tab. 9 Titrationen von $(\text{CaOH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$ -Lösungen mit K. Fischer-Reagens.

Einwaage $(\text{CaOH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$ in mg	Verbrauch für 25 ml Silikatlösung an K. Fischer- Reagens in ml	H ₂ O gef. durch Titra- tion in mg	H ₂ O gef. durch Glüh- verlust in mg	SiO ₂ in der Einwaage in mg
133,2	6,8	42,56	14,4	31,2
	6,8	42,56		
	6,8	42,56		
161,1	8,0	51,68	17,4	37,7
	8,0	51,68		
	8,0	51,68		

Titer: 1,9 mg H₂O/ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,2 ml K. Fischer-Reagens.

h) Titrationen von methanolischen $(\text{KHSiO}_3)_4$ -Lösungen

Das $(\text{KHSiO}_3)_4$ ²⁾ wurde durch Umsetzung von $\text{SiO}_2\text{aq.}$ mit einer 15 %igen methanolischen KOH-Lösung in einem Molverhältnis von 1:3 im Autoklaven bei 200°C erhalten.

Eine quantitative Analyse des Reaktionsproduktes ergab eine Zusammensetzung, die folgendem Molverhältnis entspricht:

$\text{K}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 0,48:0,57:1$. Dieses Silikat hat die Konstitution eines Tetrametasilikates. ³⁾

Beim Auflösen des $(\text{KHSiO}_3)_4$ in methanolischer Chlorwasserstoffsäure entsteht die Tetrametakieselsäure; auch sie wird durch Einwirkung des K. Fischer-Reagens kondensiert. Dadurch wird 1 Mol H_2O pro SiO_2 frei. Bei der Monokieselsäure wurden stets 2 Mole H_2O pro SiO_2 titriert, bei der Dikieselsäure 1,5 Mole H_2O pro SiO_2 . Je höher kondensiert eine Kieselsäure ist, um so kleiner muß die Wassermenge sein, die man bei vollständiger Kondensation findet. Die $(\text{KHSiO}_3)_4$ -Lösungen wurden - wie auf S. 24 beschrieben - titriert, wobei immer $1/4$ der Silikatlösung titriert wurde. Die durch Titration mit K. Fischer-Reagens gefundene gesamte H_2O -Menge ist doppelt so groß wie die durch Glühverlust gefundene Wassermenge. Das Wasser liegt im $(\text{KHSiO}_3)_4$ in Form von OH-Gruppen am Silicium gebunden vor.

Tab. 10 auf Seite 45 gibt sämtliche H_2O -Werte wieder, die bei den Titrationen von $(\text{KHSiO}_3)_4$ -Lösungen gefunden wurden.

Tab. 10 Titrationen von $(\text{KHSiO}_3)_4$ -Lösungen mit K. Fischer-Reagens.

Einwaage $(\text{KHSiO}_3)_4$ in mg	Verbrauch für 25 ml $(\text{KHSiO}_3)_4$ -Lsg. an K.Fischer- Reagens in ml	H ₂ O gef. durch Titra- tion in mg	H ₂ O gef. durch Glüh- verlust in mg	H ₂ O ber. für $\text{H}_8\text{Si}_4\text{O}_{12}$ in mg	Fehler mg %
116,0	3,9	20,8			
	3,9	20,8	10,3	20,6	+0,97
	3,9	20,8			
130,0	4,2	23,2			
	4,2	23,2	11,53	23,06	+0,61
	4,2	23,2			

Titer: 2,0 mg H₂O/ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,3 ml K. Fischer-Reagens.

IV. 5 Messungen der Dielektrizitätskonstanten
von wasserhaltigen Silikaten zur Ermittlung des Gehaltes
an freiem Wasser

Es werden Versuche durchgeführt, um chemisch gebundenes von freiem Wasser (H_2O -Moleküle) in wasserhaltigen Silikaten durch DK' -Messungen zu unterscheiden.

Die angewandte Methode beruht darauf, daß Substanzen, die frei bewegliche H_2O -Moleküle enthalten, wie sie in flüssigem Wasser und bei oberflächlich adsorbiertem H_2O vorliegen, einen größeren DK -Wert bei $25^\circ C$ als bei $-75^\circ C$ haben.

Bei $-75^\circ C$ stellen sich die H_2O -Moleküle mit ihrem Dipolmoment nicht mehr auf das bei der Messung angelegte elektrische Wechselfeld ein.

Wasserhaltige Substanzen, in denen das Wasser chemisch gebunden vorkommt, wie z. B. im $Ca(OH)_2$, haben ebenfalls bei $25^\circ C$ denselben DK -Wert wie bei $-75^\circ C$, weil bei chemischer Bindung keine Wassermoleküle mit ihrem hohen DK -Wert vorhanden sind (vergl. Messungen Tab. 17 auf S. 63).

Wasserhaltige Substanzen, in denen das Wasser als Kristallwasser vorkommt, wie z. B. im Dioptas ⁶⁾ ($Cu_6Si_6O_{18} \cdot 6H_2O$), haben denselben DK -Wert bei 25° wie bei $-75^\circ C$; durch die starken Bindekräfte zwischen dem Wasser und der Substanz wird das Dipolmoment der H_2O -Moleküle vom angelegten elektrischen Wechselfeld nicht beeinflusst (vergl. Messungen Tab. 17 auf S. 63).

* DK = Dielektrizitätskonstante

Dielektrizitätskonstanten wurden an folgenden Substanzen gemessen:

- a) an dem selbsthergestellten, wasserfreien β - Ca_2SiO_4 mit zugewogenen Wassermengen (Abb. 2, S. 51),
- b) an dem gegen Wasser indifferenten Pyrop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) mit zugewogenen Wassermengen (Abb. 3, S. 53),
- c) an dem wasserhaltigen Tonmineral Montmorillonit (idealisierte Formel $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) mit zugewogenen Wassermengen (Abb. 4, 5, 6 auf S. 57, 59, 61),
- d) an dem wasserhaltigen Dioptas ($\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), in dem das H_2O als Kristallwasser vorliegt ⁶⁾ (S. 63),
- e) an dem wasserhaltigen Silikat $(\text{KHSiO}_3)_4$, in dem das Wasser in Form von OH-Gruppen am Silicium vorliegt ³⁾ (S. 63),
- f) an dem wasserhaltigen Silikat $(\text{CaOH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$, in dem das Wasser in Form von OH-Ionen am Calcium enthalten ist ⁵⁾ (S. 63).

a), b) DK-Messungen an wasserfreiem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ mit zugewogenen Wassermengen

Als erstes wurde bestimmt, wie sich unterschiedliche, bekannte Wassermengen, die wasserfreiem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ zugewogen wurden, auf den gemessenen DK-Wert auswirken.

Dazu wurden DK-Messungen an $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Proben durchgeführt, denen zugewogene Wassermengen bei 25°C frisch beigemischt wurden. Abb. 2 auf S. 51 zeigt, daß eine ansteigende Wassermenge in den $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Proben einen linearen Anstieg der gemessenen DK-Werte bewirkt. Diese wurden an der Skala der DK-Meßapparatur abgelesen. Wird die Messung dagegen bei -75°C durchgeführt, dann ist der DK-Wert, unabhängig von der zugemischten Wassermenge, praktisch konstant. Diese Meßergebnisse entsprechen zwar dem zu erwartenden Verhalten des freien Wassers, da aber vom $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ bekannt ist, daß es mit Wasser zu Silikathydraten reagiert, und da die Geschwindigkeit dieser Hydratation sehr verschieden sein kann, wäre es möglich, daß bis zur DK-Messung ein Teil des zugegebenen Wassers zu Silikathydrat mit gebundenem Wasser reagiert hat und daß deswegen der DK-Wert zu klein gemessen wird.

Aus diesem Grund wurden dieselben DK-Messungen wie bei dem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ an einem gegen Wasser völlig indifferenten Silikat, dem zur Granatgruppe gehörenden Pyrop ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), mit frisch zugewogenen Wassermengen durchgeführt. Dabei wurde - ebenso wie bei dem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ - festgestellt, daß die Wasserrzunahme dieselbe Zunahme der DK-Werte hervorruft, während da-

gegen bei -75°C der DK-Wert gleichbleibt (vergl. Abb. 2, S. 51 und Abb. 3, S. 53).

Um die Genauigkeit der Methode zu prüfen, wird einer Probe $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ eine annähernd bekannte Wassermenge beigemischt, der DK-Wert bei 25°C gemessen, aus der vorher bestimmten Abhängigkeit des DK-wertes von der Wassermenge (Abb. 2) abgelesen, wieviel mg H_2O die Substanz nach dem DK-Wert enthalten sollte und direkt anschließend durch Ermittlung des Glühverlustes geprüft, um wieviel der experimentelle H_2O -Wert von dem durch DK-Messung ermittelten abweicht.

Aus Abb. 2, auf deren Abszisse die Wassermenge in mg gegen die gemessenen DK-Werte - als Skalenteile auf der Ordinate - aufgetragen wurde, wird die Wassermenge entsprechend dem gemessenen DK-Wert abgelesen.

Diese, dem DK-Wert entsprechende Wassermenge, zeigt Abweichungen in der Wassermenge gegenüber der durch Glühverlust gefundenen von $+1,5\%$; $-0,8\%$.

a) DK-Meßwerte von reinem β -Ca₂SiO₄ mit zugewogenen Wassermengen. - Eichung der Meßzelle -

H ₂ O mg	H ₂ O %	Mol-Verhältnis H ₂ O : SiO ₂	Sk-Teile bei 25°C	Sk-Teile bei -75°C
leere Zelle			6,25	6,21
264 mg reines β -Ca ₂ SiO ₄			6,83	6,82
8	3,03	0,29 : 1	7,24	6,83
16	6,06	0,58 : 1	7,49	6,83
24	9,09	0,87 : 1	7,74	6,81
32	12,12	1,16 : 1	8,08	6,80
40	15,15	1,45 : 1	8,29	6,83
48	18,18	1,74 : 1	8,55	6,80
56	21,21	2,03 : 1	8,80	6,81
64	24,24	2,32 : 1	9,10	6,84
72	27,27	2,61 : 1	9,36	6,81
80	30,30	2,90 : 1	9,60	6,82

Tab. 11

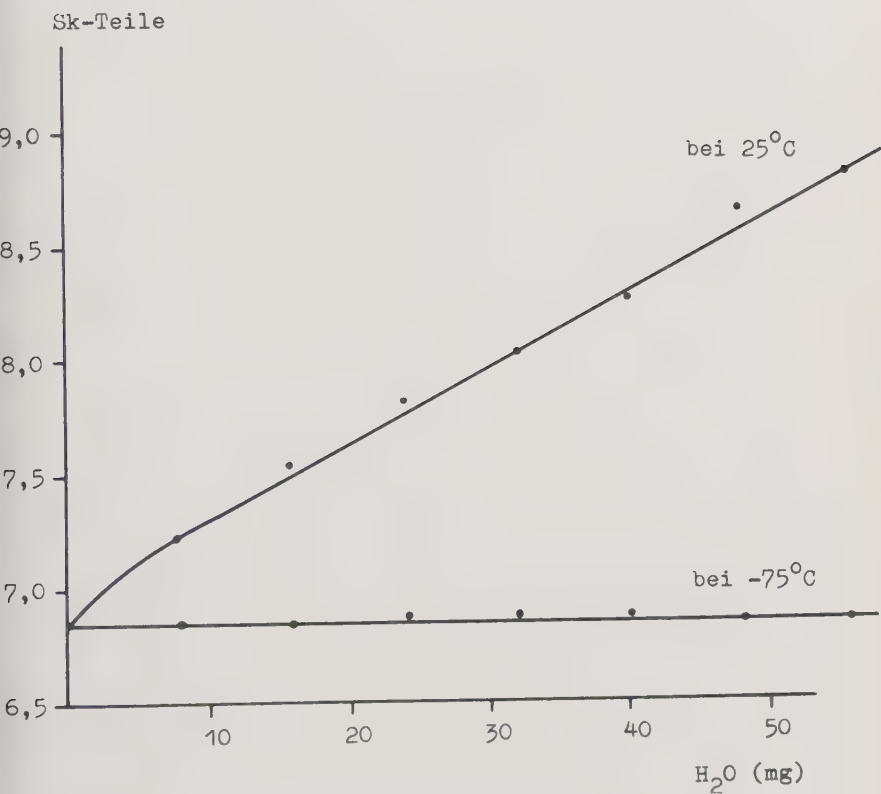


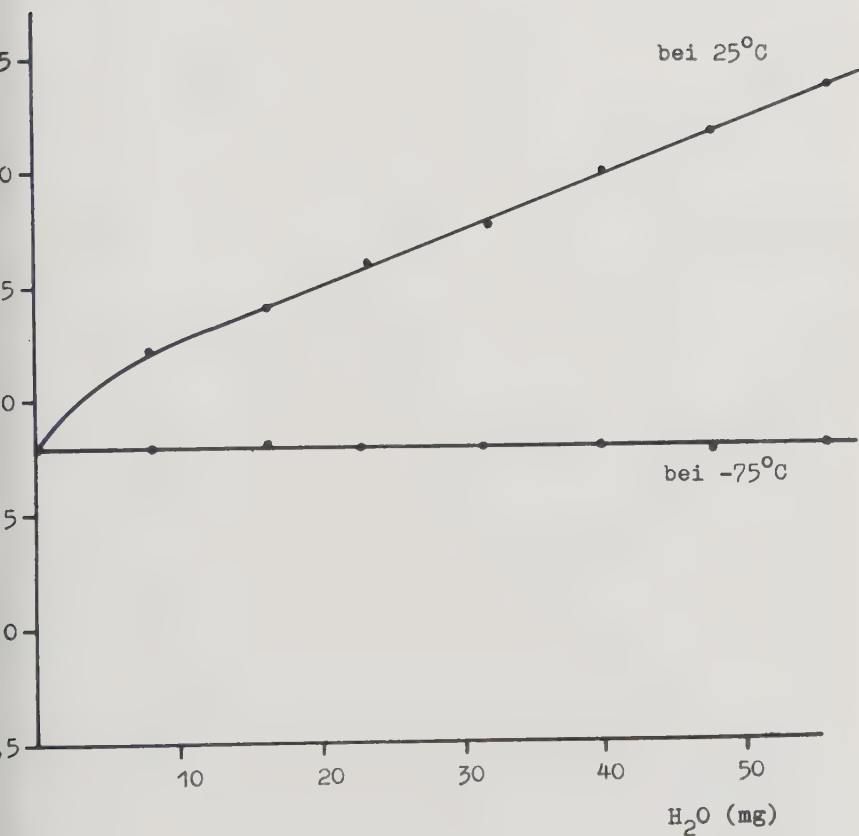
Abb. 2 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H₂O-Zugabe zu noch unhydratisiertem β -Ca₂SiO₄

b) DK-Meßwerte von gut kristallisiertem Pyrop mit zugewogenen Wassermengen. Die Kristalle wurden vorher fein gemahlen.

H ₂ O mg	H ₂ O %	Sk-Teile bei 25°C	Sk-Teile bei -75°C
leere Zelle		6,25	6,22
260 mg Pyrop		7,80	7,78
8	3,08	8,15	7,78
16	6,16	8,40	7,80
24	9,24	8,60	7,79
32	12,32	8,79	7,80
40	15,40	9,01	7,77
48	18,48	9,22	7,80
56	21,56	9,54	7,80
64	24,64	9,74	7,78
72	27,72	9,91	7,79
80	30,80	10,14	7,79

Tab. 12

Sk-Teile



5. 3 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H₂O-Zugabe
zu Pyrop

c) DK-Messungen an lufttrockenem Montmorillonit nach Zugabe von eingewogenen Wassermengen

Es werden DK-Messungen an einem lufttrockenem Silikat mit Schichtenanionen, einem Montmorillonit aus Ostritz, durchgeführt. Bei dieser Substanz ist Wasser zwischen den Silikatschichten enthalten, was sich dadurch bemerkbar macht, daß die Substanz im Exsiccator langsam einen Teil des H_2O abgibt. Die DK-Messungen der lufttrockenen Substanz werden mit den nach einem teilweisen Entzug des Schichtenwassers erhaltenen Meßwerten verglichen.

Nach Zugabe von Wasser zu der lufttrockenen Substanz und 24 Stunden Einwirkungszeit des zugegebenen Wassers wird die Messung wiederholt. Bei frisch zugegebenem Wasser liegt dieses wahrscheinlich noch als adsorbiertes Oberflächenwasser vor und wandert nur langsam beim Stehenlassen zwischen die Silikatschichten ein. Dieser langsame Einbau von Wasser zwischen den Schichtenanionen des Tonminerales geht unter Vergrößerung des Schichtenabstandes vor sich, wie man es aufgrund von Röntgenaufnahmen weiß. Die idealisierte Formel des Montmorillonit ist $Al_2(OH)_2Si_4OH_{10}.nH_2O$. Bei lufttrockenem Material ist normalerweise $n = 3$ bis 4. Die hier verwendeten, bei Zimmerluft getrockneten Proben hatten einen Glühverlust von 18,2 % Wasser, d. h. es war $n = 2$. Nach der Zuwaage verschiedener Wassermengen wurde durch DK-Messungen festgestellt, daß mit einer Zunahme des zugegebenen Wassers eine Zunahme der DK-Werte

bei 25°C auftritt (Abb. 4, S. 57).

Da bei -75°C der DK-Wert unabhängig von der zugegebenen Wassermenge ist, liegt alles zugegebene Wasser - wie zu erwarten - in frei beweglicher Form vor.

Eine andere Probe des lufttrockenen Montmorillonits wurde dann in der Trockenpistole über Silikagel bei 100°C bis zu einem Wassergehalt von 9,7 % weiter getrocknet, was einem $n = 1$ entspricht. Anschließend wurde der DK-Wert gemessen, er war geringer als beim Montmorillonit, der einen Wassergehalt von 18,2 % hatte, wobei $n = 2$ ist. Nach Zugabe von Wasser zu dem auf $n = 1$ getrockneten Montmorillonit stiegen die DK-Werte, gemessen bei 25°C , in demselben Ausmaß und mit demselben Winkel an wie bei den Pyrop-Proben mit zugewogenen Wassermengen (Abb. 3, S. 53).

Nach 24 Stunden wurde der noch einmal gemessene DK-Wert nur sehr wenig geringer (0,02 Sk-Teile) und blieb dann konstant. Die mögliche Veränderung im Verhältnis von außen adsorbiertem und zwischen die Silikatschichten eingewandertem Wasser macht sich im DK-Wert also praktisch nicht bemerkbar.

Aus den erhaltenen Resultaten ist zu schließen, daß das zwischen den Silikatschichten vorhandene Wasser denselben DK-Effekt liefert wie molekulares Oberflächenwasser.

Diese Frage sollte durch die beschriebenen Messungen geklärt werden, weil die später näher untersuchten Calciumsilikathydrate ebenfalls einen Teil des Wassers zwischen den Silikatschichten enthalten.

c) DK-Meßwerte von Montmorillonit mit zugewogenen Wassermengen

Der durch Glühverlust bestimmte Wassergehalt des Montmorillonits beträgt 18,2 %.

H ₂ O mg	H ₂ O %	Sk-Teile bei 25°C	Sk-Teile bei -75°C
leere Zelle		6,24	6,22
200 mg Montmorillonit		10,03	7,18
8	4,0	10,25	7,19
16	8,0	10,50	7,19
24	12,0	10,90	7,18
32	16,0	11,09	7,18
40	20,0	11,38	7,18
48	24,0	11,61	7,18
56	28,0	11,90	7,18
64	32,0	12,18	7,18

Tab. 13

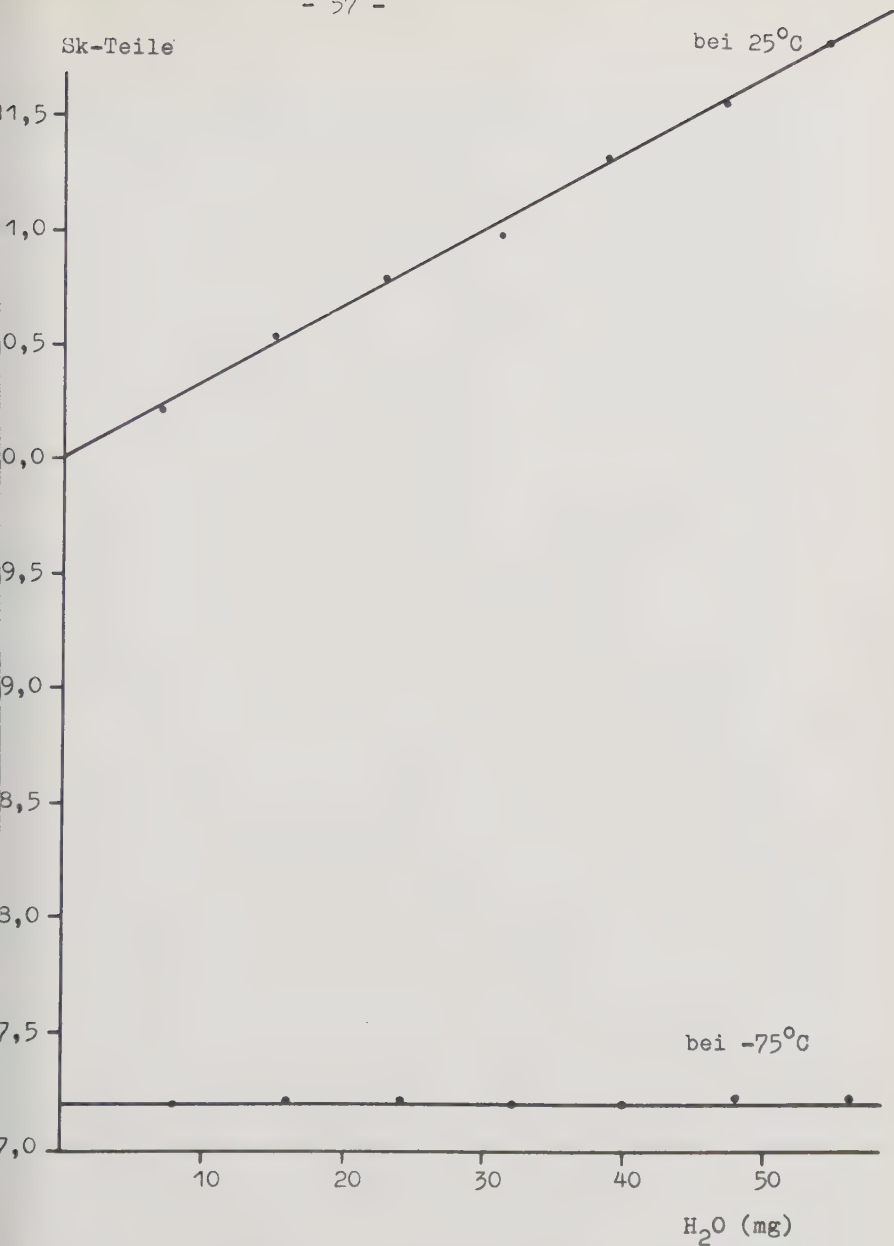


Abb. 4 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H₂O-Zugabe zu lufttrockenem Montmorillonit (wassergehalt 18,2 %)

DK-Meßwerte von Montmorillonit mit zugewogenen Wassermengen. Montmorillonit wurde vorher 8 Stunden bei 100°C in einer mit Silikagel gefüllten Trockenpistole getrocknet, wobei der durch Glühverlust bestimmte Wassergehalt 14,5 % betrug.

H ₂ O mg	H ₂ O %	Sk-Teile bei 25°C	Sk-Teile bei -75°C
leere Zelle		6,25	6,22
200 mg Mont- morillonit		9,47	7,18
8	4	9,86	7,18
16	8	10,13	7,18
24	12	10,39	7,17
32	16	10,66	7,18
40	20	10,90	7,19
48	24	11,20	7,18
56	28	11,40	7,18
64	32	11,63	7,18

Tab. 14

Sk-Teile

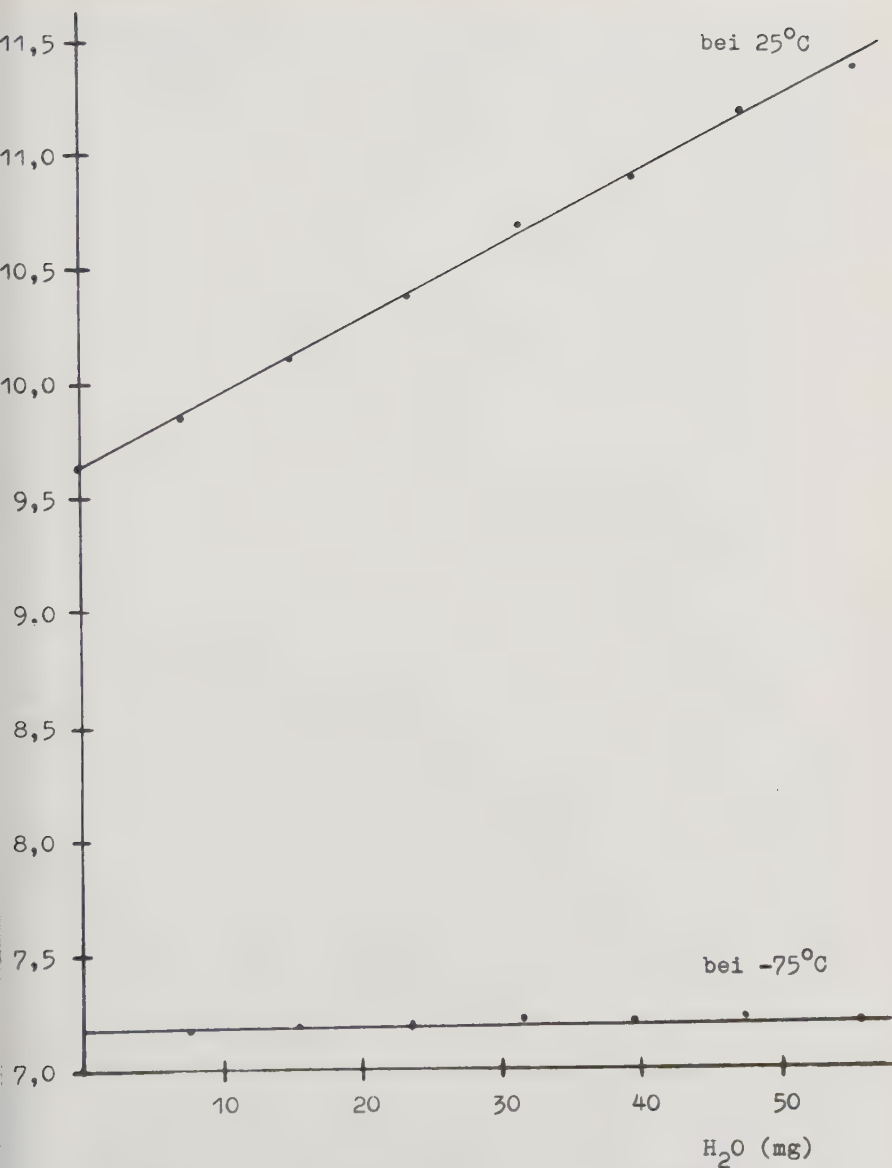


Abb. 5 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H₂O-Zugabe zu Montmorillonit nach Behandlung in der Trockenpistole bis zu einem Wassergehalt von 14,5 %

DK-Meßwerte von Montmorillonit mit zugewogenen Wassermengen. Montmorillonit wurde vorher noch weitere 8 Stunden bei 100°C in einer mit Silikagel gefüllten Trockenpistole getrocknet, wobei der durch Glühverlust bestimmte Wassergehalt 9,5 % betrug.

H ₂ O mg	H ₂ O %	Sk-Teile bei 25°C	Sk-Teile bei -75°C
leere Zelle		6,25	6,21
200 mg Mont- morillonit		9,00	7,18
8	4,0	9,26	7,18
16	8,0	9,50	7,18
24	12,0	9,80	7,17
32	16,0	10,10	7,17
40	20,0	10,30	7,18
48	24,0	10,60	7,17
56	28,0	10,84	7,18
64	32,0	11,10	7,18

Tab. 15

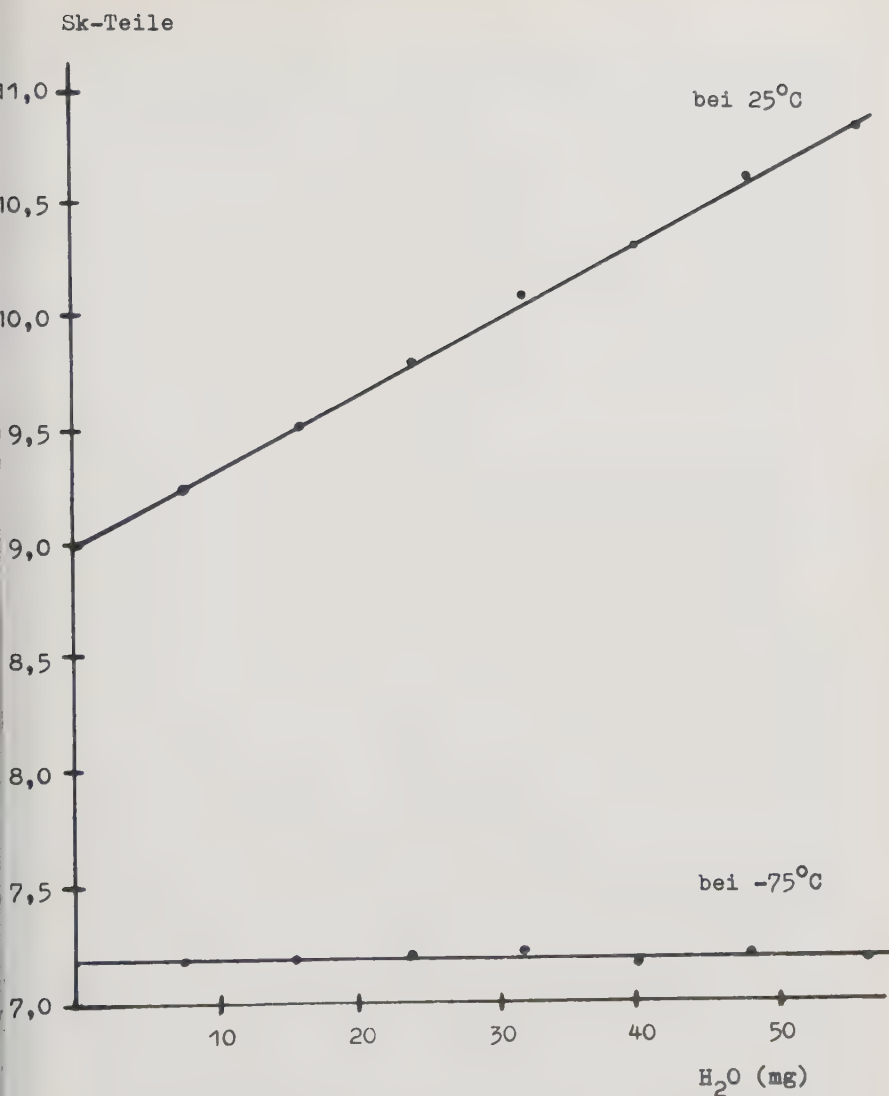


Abb. 6 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H₂O-Zugabe zu Montmorillonit nach Behandlung in der Trockenpistole bis zu einem Wassergehalt von 9,5 %

DK-Messungen an Montmorillonit mit einem Wassergehalt -
Glühverlust - von 9,5 % unmittelbar nach der Zugabe von
frischem Wasser sowie nach 24 Stunden und 3 Tagen danach.

	Sk-Teile bei 25°C	Sk-Teile bei -75°C
leere Zelle	6,23	6,21
Montmorillonit lufttrocken mit 18,2 % H ₂ O-Gehalt	10,00	7,18
Montmorillonit mit 9,5 % H ₂ O- Gehalt	9,11	7,20
+ 8 mg H ₂ O	9,32	7,18
nach 24 Stunden	9,30	7,19
nach 3 Tagen	9,30	7,18

Tab. 16

d), e), f) DK-Meßwerte von wasserhaltigen Silikaten bekannter
Konstitution,

wobei das Wasser in Form von Kristallwasser vorliegt, z. B. im Diopas $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; in Form von OH-Gruppen am Silicium gebunden, z. B. im $(\text{KHSiO}_3)_4$ oder BaH_2SiO_4 ; in Form von OH-Ionen am Calcium gebunden, z. B. im $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder im $(\text{CaOH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$.

Substanz	Sk-Teile bei 25°C	Sk-Teile bei -75°C
leere Zelle	6,25	6,21
$\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,34	7,33
$(\text{KHSiO}_3)_4$	7,88	7,86
BaH_2SiO_4	7,09	6,98
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	6,48	6,47
$(\text{CaOH})_6\text{Si}_2\text{O}_7$	7,30	7,28

Tab. 17

Die Meßergebnisse der DK-Werte zeigen, daß wasser (chemisch nicht gebunden), wie beispielsweise beim β - Ca_2SiO_4 mit zugewogenen Wassermengen (Tab. 11) oder beim Pyrop mit zugewogenen Wassermengen (Tab. 12) oder beim Montmorillonit mit unterschiedlichem Schichtenwassergehalt und mit zugewogenen Wassermengen (Tab. 13, 14, 15, 16) eine dem freien H_2O entsprechende hohe DK bei 25°C hat. Diese fällt bei -75°C stark ab.

Im Unterschied dazu ist chemisch gebundenes Wasser, wie beispielsweise beim $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder $(\text{KHSiO}_3)_4$ oder Kristallwasser im Dioptas daran zu erkennen, daß es die gleichen niedrigen DK-Werte bei 25°C wie bei -75°C hat (vergl. Tab. 17).

Die Abbildungen 2, 3, 4, 5, 6 zeigen bei 25°C einen starken linearen Anstieg der DK mit einer Zunahme der Menge an freiem Wasser in der Substanz, während bei -75°C die DK-Werte trotz der Wasserzunahme in der Substanz konstant bleiben.

Aufgrund dieser Beobachtungen ist es möglich, in hydratisierten Silikaten das chemisch gebundene Wasser von freiem, molekularem H_2O zu unterscheiden, außer wenn das freie H_2O als Kristallwasser vorhanden ist.

IV. 6 Beschreibung der Apparatur und Durchführung von Messungen

Für die Messungen von Dielektrizitätskonstanten wurde das Dekameter Typ DK O3 nach Dozent Dr. habil. K. Slevogt, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH Weilheim/Obb., benutzt. Das Dekameter (Abb. 7 auf S. 67) arbeitet nach dem Resonanzverfahren. Die zu messende Substanz bildet das Dielektrikum des Kondensators (Meßzelle), der dem Generatorschwingkreis parallel liegt. Ändert sich die Dielektrizitätskonstante der Substanz, so ändert sich damit die Kapazität der Meßzelle. Hierdurch tritt eine Verstimmung des Generators gegenüber dem Anzeigekreis ein, die durch Veränderung des Meßdrehkondensators wieder ausgeglichen wird. Eine besonders empfindliche Anzeige und eine außerordentlich scharfe Einstellung ermöglicht der Leuchtquarzresonator des Gerätes, wobei der DK-Wert auf einer Präzisionsskala abgelesen wird.

Die zu messende Substanz wird fein pulverisiert, in den zylindrischen Raum der Meßzelle (Abb. 7 II) hineingebracht und gleichmäßig verteilt. Danach wird die Substanz mit Benzol angefeuchtet, um die Luft aus deren Zwischenräumen zu entfernen. Man schraubt den zylindrischen Deckel zu (Abb. 7 III), wobei die Substanz zusammengepreßt wird. Um die Füllung des Meßraumes zu kontrollieren, wird der Deckel noch einmal aufgeschraubt, wobei die Fläche der gepreßten Substanz glatt

sein muß, denn die Anwesenheit von Luft führt zu Ungenauigkeiten. Man achtet darauf, daß die beiden Kerbungen auf der Meßzelle bzw. auf dem Deckel übereinanderstehen, damit man immer dasselbe Volumen in der Meßzelle hat. Den Meßraum kann man dadurch verkleinern, daß man eine oder mehrere passende Kunststoffscheiben hineinlegt.

Die mit der Substanz gefüllte Meßzelle steckt man in den elektrischen Anschluß des Dekameters (Abb. 7 IV), wobei eine Verstimmung des Generators gegenüber dem Anzeigekreis eintritt. Durch Veränderung des Meßdrehkondensators wird die Verstimmung des Generators wieder ausgeglichen. Der Grad der Verstimmung, der in Skalenteilen abgelesen wird, ist ein Maß für den DK-Wert der Substanz und - wegen des besonders hohen DK-Wertes von H_2O - auch ein Maß für deren Wassergehalt. Die Substanz mit dem zugewogenen Wasser wird in einem geschlossenen Gefäß gut durchgeschüttelt, damit das Wasser gleichmäßig verteilt wird.

Durch Eintauchen der Meßzelle in ein mit Methanol und Trockeneis gefülltes Dewar-Gefäß wird diese auf eine Temperatur von $-75^{\circ}C$ gebracht und dann die Veränderung des DK-wertes an der Skala abgelesen.

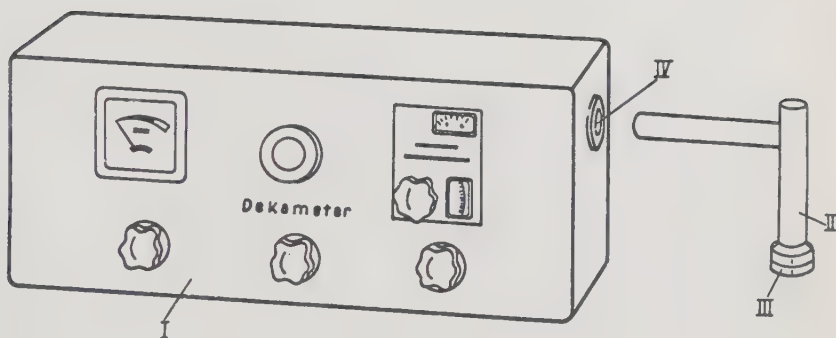


Abb. 7

I Dekameter Typ DK 03

II Meßzelle

III Deckel der Meßzelle

IV Anschluß für die Meßzelle

V. Die Hydratationsprodukte von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

Das selbsthergestellte $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (S. 79) wird mit folgenden Lösungen bei 25°C umgesetzt:

- a) CO_2 -freiem Wasser
 - b) einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (0,025 Mol/l)
 - c) einer übersättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (0,028 Mol/l)
 - d) einer 3 %igen NaOH -Lösung
 - e) einer 3 %igen Zuckerlösung,
- außerdem bei 110°C mit:

- f) CO_2 -freiem Wasser
 - g) einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (0,025 Mol/l)
 - h) einer 12 %igen NaOH -Lösung
- und bei 150°C mit
- i) CO_2 -freiem Wasser

Diese Lösungen werden deswegen verwendet, weil schon bei früheren Versuchen ²²⁾ mit diesen der Reaktionsmechanismus der $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Hydratation untersucht wurde. Bei der Hydratation übt die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration eine ausschlaggebende Rolle aus, die in den auch hier verwendeten Lösungen unterschiedlich ist. Weitere Erläuterung zum Hydratationsvorgang siehe S. 81.

- a) $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ mit CO_2 -freiem Wasser

Etwa 8g $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ mit einer Korngröße von 0,01 bis 0,03 mm werden mit 40 ml CO_2 -freiem H_2O versetzt und in rotierenden

Polyäthylenflaschen zur Umsetzung gebracht. Nach bestimmten Zeiten, nämlich 5, 10, 30, 50, 75, 100, 160 Tagen wird eine kleine Probe entnommen, die bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Silikagel bei etwa 25°C getrocknet wird; der durch Glühverlust bestimmte Wassergehalt des Bodenkörpers steigt im Verlaufe der Einwirkung von Wasser auf das $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ an. Mit der Zeit wird die Wasseraufnahme immer langsamer und erreicht einen konstant bleibenden Wert von $1,86 \text{ Mol H}_2\text{O/SiO}_2$ nach 75 Tagen (vergl. Abb. 8, S. 77 und Tab. 18, S. 73).

Der Fortgang der Hydratation wird - außer am zunehmenden H_2O -Gehalt - an den Röntgen-Aufnahmen des wasserhaltigen $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ erkannt. Die Intensitäten der Röntgenlinien des Ausgangsmaterials $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ werden allmählich schwächer und sind nach 75 Tagen nicht mehr erkennbar. Dafür treten neue, breite Röntgenlinien auf, die dem entstandenen Calciumsilikathydrat zuzuordnen sind. Eine Weiterveränderung des Röntgen-Diagramms durch längeres Einwirken von Wasser tritt nicht auf (vergl. S. 84).

Zur Bestimmung des während der Hydratationszeit des $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ hydrolytisch abgespaltenen freien Kalks wird das wasserhaltige Silikat 4 Stunden in Acetessigester-Isobutanol-Gemisch am Rückflußkühler bei 80°C - wie auf S. 79 beschrieben - erhitzt. Das ungelöste wasserhaltige Silikat wird abfiltriert, die kalkhaltige Lösung mit einer $n/10 \text{ HCl}$ -Lösung titriert (Methylrot als Indikator) und das herausgelöste freie Ca(OH)_2 berechnet.

Das Verhältnis CaO/SiO_2 im Bodenkörper vermindert sich im Verlaufe von 75 Tagen von 2,02 bis auf 1,56 Mole CaO/SiO_2 ; eine weitere Abnahme des CaO/SiO_2 -wertes erfolgt nur äußerst langsam (vergl. Abb. 9, S. 78 und Tab. 18, S. 73).

b) $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ mit gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (0,025 Mol/l)

Die Umsetzung erfolgte in gleicher Weise, wie unter a) beschrieben worden ist.

Im Unterschied zu reinem H_2O (Abschnitt a) nimmt der H_2O -Gehalt im Bodenkörper bei der Einwirkung von gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung schneller zu, erreicht aber nur einen geringfügig höheren Endwert, der nach 50 Tagen konstant bleibt. 1,87 Mole H_2O pro SiO_2 sind im Bodenkörper enthalten, das CaO/SiO_2 -Verhältnis erreicht nach 50 Tagen 1,59 Mole CaO/SiO_2 (vergl. Abb. 9, S. 78 und Tab. 19, S. 74).

c) $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ mit übersättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (0,028 Mol/l)

Übersättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösungen können einige Stunden beständig sein. Sie bleiben in Kontakt mit noch nicht hydratisiertem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ tagelang übersättigt.²³⁾ Die Ausgangslösung wurde durch Zusatz von CaCl_2 und NaOH hergestellt.

Bei der Hydratation mit einer übersättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung steigt das Verhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ schneller an als bei der Hy-

dratation mit reinem H_2O , bzw. mit gesätt. $Ca(OH)_2$ -Lösung und erreicht nach 50 Tagen 1,87 Mol H_2O/SiO_2 , um dann konstant zu bleiben. Nach der gleichen Zeit fällt das CaO/SiO_2 -Verhältnis bis auf 1,55 Mol CaO/SiO_2 (vergl. Abb. 9, S. 78 und Tab. 20).

d) β - Ca_2SiO_4 mit 3 %iger NaOH-Lösung

Die Hydratation mit einer 3 %igen NaOH-Lösung verläuft langsamer, als wenn Kalkwasser zum Ansetzen verwendet wird. Das Verhältnis H_2O/SiO_2 ist nach 75 Tagen nur bis auf 1,46 Mol H_2O/SiO_2 gestiegen, um dann konstant zu bleiben. Nach der gleichen Zeit erreicht das CaO/SiO_2 -Verhältnis den Wert 1,70 (vergl. Abb. 9, S. 78 und Tab. 21, S. 75).

e) β - Ca_2SiO_4 mit einer 3 %igen Zuckerlösung

Die Hydratation mit einer 3 %igen Zuckerlösung verläuft bei weitem am langsamsten von allen verwendeten Lösungen und erreicht auch nur die niedrigsten Werte für das Verhältnis H_2O/SiO_2 , das nach 75 Tagen auf 1,10 Mol gekommen ist, um dann annähernd konstant zu bleiben. In der gleichen Zeit ist das Verhältnis CaO/SiO_2 nur bis auf 1,80 Mol vermindert worden (vergl. Abb. 9, S. 78 und Tab. 22, S. 75).

Die hier zur Hydratation des β - Ca_2SiO_4 verwendete Zuckerlösung soll den frei gewordenen Kalk als Sacharat binden, damit man

feststellen kann, wie schnell die Hydratation mit einer herabgesetzten Ca-Ionen-Konzentration verläuft.

f), g), h) hydrothermale Behandlung von β - Ca_2SiO_4 bei 110°C

β - Ca_2SiO_4 -Proben mit einer Korngröße von 0,01 bis 0,03 mm werden mit reinem Wasser, mit einer gesättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (0,025 Mol/l) und mit einer 12 %igen NaOH-Lösung im Autoklaven bei 110°C 21 Tage lang behandelt. Die Reaktionsprodukte zeigten eine Verfestigung. Tab. 23, S. 76 gibt die Analysenresultate wieder.

i) hydrothermale Behandlung von β - Ca_2SiO_4 bei 150°C ²⁴⁾

Durch hydrothermale Behandlung von β - Ca_2SiO_4 mit Wasser unter Zugabe von Keimen von Dicalciumsilikat- α -hydrat bei 150°C für 3 Wochen im Autoklaven wurde ein Dicalciumsilikathydrat von der Zusammensetzung: $\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1,80:1,25:1$ erhalten. Die auch ohne Zugabe von Kristallkeimen bei 150°C mit Wasser zu beobachtende spontane Umwandlung von β - Ca_2SiO_4 in Dicalciumsilikathydrat ist höchstwahrscheinlich ebenfalls auf die Wirkung spontan gebildeter Kristallkeime zurückzuführen.

Das Röntgendiagramm dieses Reaktionsproduktes (Abb. 10, S. 84) stimmt mit dem von L. Heller ⁷⁾ für das Dicalciumsilikat- α -hydrat angegebenen überein.

Analysendaten der Umsetzungsprodukte von $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ mit reinem Wasser bzw. Lösungen

Das zur Hydratation verwendete $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ hat eine Zusammensetzung von $\text{CaO}:\text{SiO}_2 = 2,02:1$; davon sind 0,04 Mol CaO nicht am Silikat gebunden (vergl. S. 80).

Der während der Hydratation des $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ frei gewordene Kalk wird durch Acetessigester-Isobutanol-Extraktion bestimmt. Bei der Bestimmung des Glühverlustes wird die Wassermenge, die im frei gewordenen Kalk gebunden ist, berücksichtigt, so daß die Analysendaten das Molverhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ bzw. $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ im Bodenkörper angeben.

Tab. 18 gibt das Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ bzw. $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ an, das nach verschiedenen Reaktionszeiten bei 25°C im Bodenkörper des Umsetzungsproduktes von 4g $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ mit 40 ml reinem Wasser gefunden wird.

Tage	Glühverlust % H_2O	$\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$	$\text{CaO} : \text{SiO}_2$
0	0,00	0,00 : 1	2,02 : 1
5	1,61	0,08 : 1	1,94 : 1
10	2,50	0,13 : 1	1,91 : 1
30	9,10	0,73 : 1	1,78 : 1
50	17,60	1,67 : 1	1,62 : 1
75	19,20	1,84 : 1	1,56 : 1
100	19,20	1,85 : 1	1,55 : 1
160	19,20	1,86 : 1	1,55 : 1

Tab. 19 gibt die Analysendaten nach verschiedenen Reaktionszeiten bei 25°C im Bodenkörper des Umsetzungsproduktes von 4g β - Ca_2SiO_4 mit 40 ml einer gesätt. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung an.

Tage	Glühverlust % H_2O	$\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$	$\text{CaO} : \text{SiO}_2$
0	0,00	0,00 : 1	2,02 : 1
5	1,98	0,09 : 1	1,92 : 1
10	5,10	0,30 : 1	1,84 : 1
30	12,50	1,05 : 1	1,70 : 1
50	18,80	1,80 : 1	1,59 : 1
75	19,17	1,82 : 1	1,56 : 1
100	19,28	1,84 : 1	1,56 : 1
160	19,31	1,84 : 1	1,56 : 1

Tab. 20 gibt die Analysendaten nach verschiedenen Reaktionszeiten bei 25°C im Bodenkörper des Umsetzungsproduktes von 4g β - Ca_2SiO_4 mit 40 ml einer übersätt. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung an.

Tage	Glühverlust % H_2O	$\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$	$\text{CaO} : \text{SiO}_2$
0	0,00	0,00 : 1	2,02 : 1
5	4,96	0,40 : 1	1,92 : 1
10	8,55	0,70 : 1	1,82 : 1
30	18,04	1,76 : 1	1,65 : 1
50	19,42	1,87 : 1	1,55 : 1
75	19,70	1,88 : 1	1,54 : 1
100	19,70	1,88 : 1	1,54 : 1
160	19,70	1,89 : 1	1,54 : 1

Tab. 21 gibt die Analysendaten nach verschiedenen Reaktionszeiten bei 25°C im Bodenkörper des Umsetzungsproduktes von 4g β -Ca₂SiO₄ mit 40 ml einer 3 %igen NaOH-Lösung an.

Tage	Glühverlust % H ₂ O	H ₂ O : SiO ₂	CaO : SiO ₂
0	0,00	0,00 : 1	2,02 : 1
5	0,92	0,04 : 1	1,97 : 1
10	1,65	0,08 : 1	1,94 : 1
30	6,06	0,40 : 1	1,80 : 1
50	13,00	1,14 : 1	1,72 : 1
75	15,61	1,46 : 1	1,70 : 1
100	15,91	1,50 : 1	1,70 : 1
160	15,91	1,50 : 1	1,70 : 1

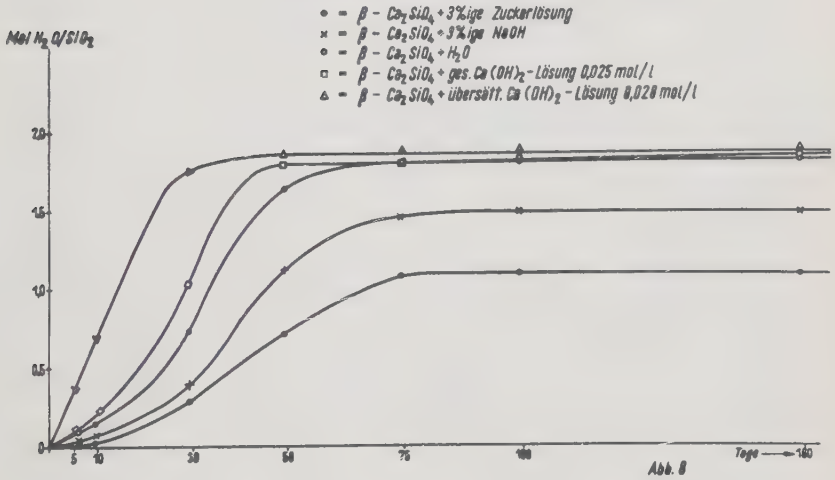
Tab. 22 gibt die Analysendaten nach verschiedenen Reaktionszeiten bei 25°C im Bodenkörper des Umsetzungsproduktes von 4g β -Ca₂SiO₄ mit 40 ml einer 3 %igen Zuckerlösung an.

Tage	Glühverlust % H ₂ O	H ₂ O : SiO ₂	CaO : SiO ₂
0	0,00	0,00 : 1	2,02 : 1
5	0,62	0,02 : 1	1,98 : 1
10	1,03	0,04 : 1	1,96 : 1
30	4,27	0,30 : 1	1,89 : 1
50	8,62	0,72 : 1	1,84 : 1
75	12,07	1,10 : 1	1,80 : 1
100	12,27	1,10 : 1	1,77 : 1
160	12,27	1,10 : 1	1,77 : 1

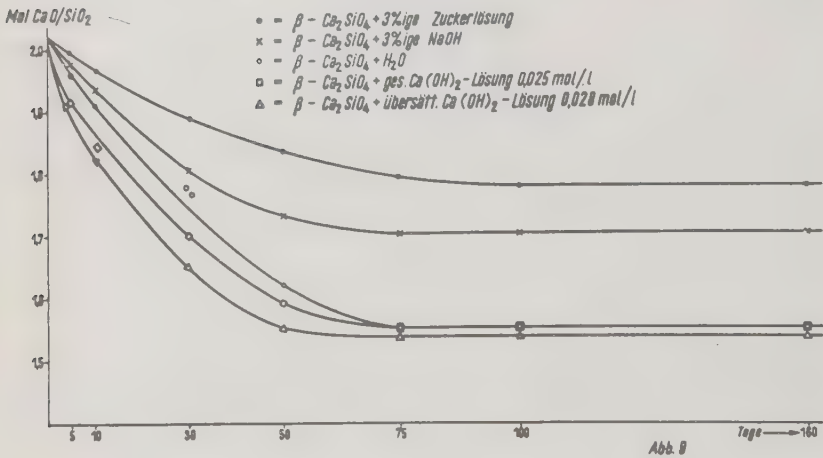
Tab. 23 gibt das Molverhältnis $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ bzw. CaO/SiO_2 an, das nach 21-tägiger hydrothormaler Behandlung von $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ mit f) reinem wasser, g) gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (0,025 Mol/l), h) 12 %iger NaOH -Lösung bei 110°C , i) mit reinem Wasser bei 150°C im Bodenkörper der Reaktionsprodukte gefunden wird.

Glühverlust % H_2O	$\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$	$\text{CaO} : \text{SiO}_2$
f) 10,99	1,12 : 1	1,82 : 1
g) 12,80	1,24 : 1	1,88 : 1
h) 16,20	1,40 : 1	1,78 : 1
i) 12,90	1,25 : 1	1,80 : 1

Abhängigkeit des Wassergehaltes im Bodenkörper von der Zeit
Ausgangssubstanz: β - Ca_2SiO_4 von 0,01 mm Korngröße



Abhängigkeit des CaO/SiO_2 -Verhältnisses im Bodenkörper von der Zeit
Ausgangssubstanz: β - Ca_2SiO_4 von 0,01 mm Korngröße



V. 1 Herstellung von β - Ca_2SiO_4

Das β - Ca_2SiO_4 wurde aus analysenreinen Ausgangsstoffen, CaCO_3 und $\text{SiO}_2\text{aq.}$, die in stöchiometrischem Verhältnis gut vermischt waren, bei 1350°C hergestellt.

Das jeweils mehrstündige Erhitzen wurde so oft wiederholt, bis mit Acetessigester-Isobutanol-Gemisch nur noch sehr wenig freies CaO extrahierbar war.

Nach dem Zusatz eines Stabilisators, ²⁵⁾ und zwar Na_2SO_4 (0,1 Gew.-%), wurde es nochmal erhitzt und auf diese Weise die β -Modifikation erhalten; beim Abkühlen wird die Umwandlung in die bei gewöhnlicher Temperatur stabile γ -Modifikation verhindert. Erst von 1000°C ab vermag Na_2O in das Gitter des Ca_2SiO_4 einzuwandern und die Modifikationsumwandlung in γ - Ca_2SiO_4 zu verhindern.

Analyse des hergestellten Ca_2SiO_4

Einwaage = 130,24 mg

gef. SiO_2 = 45,00 mg

gef. CaO = 85,06 mg

$\text{CaO} : \text{SiO}_2 = 2,02 : 1$

Zur Extraktion des ungebundenen, freien Kalks wurden 130,00 mg Substanz mit etwa der hundertfachen Menge eines Gemisches aus Acetessigester und Isobutanol im Verhältnis 1:10 4 Stunden bei

80°C erhitzt. Es wurden etwa 5 ml Äther hinzugegeben, um den Siedepunkt des Gemisches auf 80°C herabzusetzen, ²⁶⁾ wodurch der Extraktionsansatz ausreichend bewegt wird, so daß mechanisches Rühren nicht notwendig ist.

Das Filtrat wurde mit Methanol und anschließend mit Wasser verdünnt und nach 30 Minuten mit einer n/10 HCl-Lösung titriert (Methylrot als Indikator).

Eine Analyse des Silikates nach dem Herauslösen des freien Kalks ergab 1,98 Mole CaO pro SiO₂, demnach sind im β -Ca₂SiO₄ 0,04 Mol CaO pro SiO₂ nicht gebunden.

V. 2 Bisherige Kenntnisse über die Hydratation von β - Ca_2SiO_4

Bei der Einwirkung von Wasser oder wäßrigen Lösungen auf β - Ca_2SiO_4 - eine Hauptkomponente des Portlandzementklinkers - bildet sich (bis zu etwa 120°C) tobermoritähnliches Dicalciumsilikathydrat variabler Zusammensetzung neben $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dieses Dicalciumsilikathydrat ist maßgebend für die Erhärtung des Zementes.

Die Hydratationsgeschwindigkeit wächst, wenn die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration in der wäßrigen Lösung größer wird. Schon der geringfügige Konzentrationsunterschied zwischen einer gesättigten, bzw. übersättigten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung macht sich bemerkbar (vergl. Abb. 8, S. 77). Dementsprechend bewirkt eine Veränderung der pro g β - Ca_2SiO_4 verwendeten Wassermenge oder das Ansetzen mit vorher an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gesättigtem Wasser ebenso eine Veränderung der Hydratationsgeschwindigkeit. Eine Verringerung der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Konzentration durch Komplexbindung an gelösten Rohrzucker ergibt eine verlangsamte Hydratation. Eine Erhöhung der Ca^{++} -Ionen - z. B. durch Zugabe von CaCl_2 - oder von OH^- -Ionen - durch Zugabe von NaOH - bewirkt eine Beschleunigung der Hydratation, wenn die Konzentrationen denen in übersättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung ähnlich sind. Bei etwa 3 %iger NaOH -Lösung werden andere Hydratationsprodukte erhalten. ²⁷⁾ Die Hydratation des β - Ca_2SiO_4 ist mit den erwähnten verschiedenen wäßrigen Lösungen durchgeführt worden, um deren Auswirkung auf die Art der gebildeten Hydratationsprodukte näher zu untersuchen.

V. 3 Röntgenographische und elektronenmikroskopische
Untersuchungen an hydratisiertem β - Ca_2SiO_4

Die Intensität der Röntgenlinien des β - Ca_2SiO_4 wird mit zunehmendem Wassergehalt im Bodenkörper verändert. Die Hydratation ist mit verschiedenen wäßrigen Lösungen bei 25°C in rotierenden Polyäthylenflaschen durchgeführt worden.

Die Veränderungen im Röntgendiagramm führen zum Verschwinden einiger Linien des β - Ca_2SiO_4 (Ausgangssubstanz), die bei 1,57; 1,59; 1,64; 1,72; 2,15 und 2,25 Å liegen (vergl. Abb. 10, S.84). Nach 30 Tagen H_2O -Einwirkung zeigt die entstandene Substanz eine neue Linie, die bei 2,97 Å liegt; diese Linie wird nach weiterer Wassereinwirkung auf das β - Ca_2SiO_4 , unabhängig von der Art der verwendeten wäßrigen Lösung, breiter und diffuser.

Bei 110°C entstehen mit verschiedenen wäßrigen Lösungen bei hydrothermaler Behandlung Endprodukte der Hydratation von β - Ca_2SiO_4 , deren Röntgendiagramme untereinander ähnlich sind insofern, als die Hauptlinie bei 3,18 Å liegt, die wenigen weiteren Nebenlinien sind dagegen nicht untereinander ähnlich.

Das Röntgendiagramm des bei 150°C aus β - Ca_2SiO_4 mit H_2O hydrothermal entstandenen Produktes stimmt mit dem Röntgendiagramm des Dicalciumsilikat- α -hydrates überein, das von L. Heller ⁷⁾ angegeben wurde.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen der bei 25°C mit verschiedenen Lösungen hydratisierten β - Ca_2SiO_4 -Proben sind auf S. 85 und 86 abgebildet - Abb. 11 bis 15 (bis zu 20000facher Vergrößerung).

Die Aufnahmen zeigen nadelige Kristalle, die unterschiedliche Dicken und Längen erreichen und zu Haufen eng zusammengewachsen sind. Die mit 3 %iger NaOH-Lösung und 3 %iger Zuckerlösung hydratisierten β - Ca_2SiO_4 -Proben zeigen verfilzte, folienförmige Kristalle.

Die Aufnahme des aus β - Ca_2SiO_4 mit H_2O bei 110°C entstandenen Reaktionsproduktes zeigt nadelige Kristalle (Abb. 16, S. 86), die manchmal zu Haufen eng zusammengewachsen sind, während die Aufnahme des mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung entstandenen Reaktionsproduktes feine leistenartige Kristalle zeigt (Abb. 17, S. 87). Die Aufnahme des mit 12 %iger NaOH-Lösung entstandenen Reaktionsproduktes zeigt flache Plättchen, die oft übereinandergewachsen sind (Abb. 18, S. 87), und die Aufnahme des bei 150°C hydrothermal entstandenen Reaktionsproduktes zeigt ganz feinfaserige Kristalle (Abb. 19, S. 87).

Aus den elektronenmikroskopischen Aufnahmen des unter verschiedenen Bedingungen hydratisierten β - Ca_2SiO_4 geht hervor, daß sich bei der Wassereinwirkung das β - Ca_2SiO_4 in ein Silikathydrat umwandelt, dessen Oberfläche viel größer ist als die des β - Ca_2SiO_4 (vergl. Abb. 11a); dadurch erklärt sich die beobachtete große Tendenz, Wasser adsorptiv zu binden.

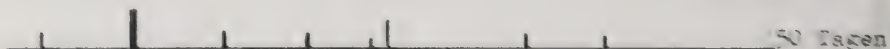
reines β - Ca_2SiO_4



β - Ca_2SiO_4 mit H_2O bei 27°C nach



20 Tagen



50 Tagen



75 Tagen



100 Tagen



160 Tagen

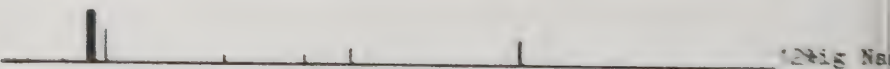
β - Ca_2SiO_4 nach 21 Tagen bei 110°C angesetzt mit



H_2O



ges. $\text{Ca}(\text{OH})_2$



21 Tage nach

β - Ca_2SiO_4 mit H_2O nach 21 Tagen bei 150°C

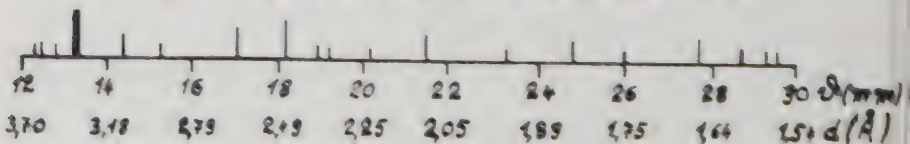


Abb. 10 Die Änderung der Röntgenbeugungs-Diagramme im Verlaufe der Hydratation von β - Ca_2SiO_4



Abb.11a β - Ca_2SiO_4
 $2,02 \text{ CaO} \cdot 1\text{SiO}_2$
 (20000fache Vergr.)

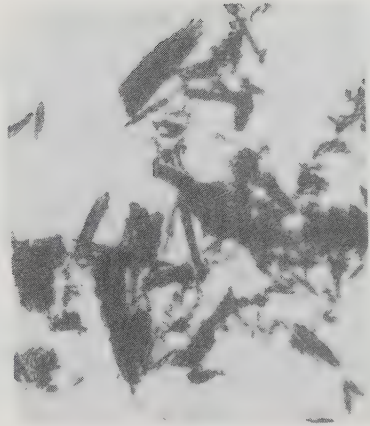


Abb.11 Hydratationsprodukt aus
 β - Ca_2SiO_4 mit Wasser (1:10)
 $75 \text{ Tg } 25^\circ$ (20000fache Vergr.)
 $1,56 \text{ CaO} \cdot 1\text{SiO}_2 \cdot 1,84 \text{ H}_2\text{O}$

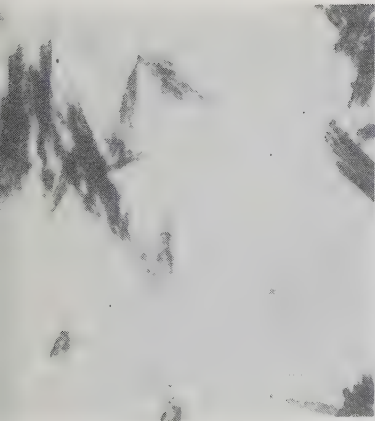


Abb.12 Hydratationsprodukt aus
 β - Ca_2SiO_4 mit ges. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsg.
 (1:10) $75 \text{ Tg } 25^\circ$ (20000f.Vergr.)
 $1,56 \text{ CaO} \cdot 1\text{SiO}_2 \cdot 1,82 \text{ H}_2\text{O}$

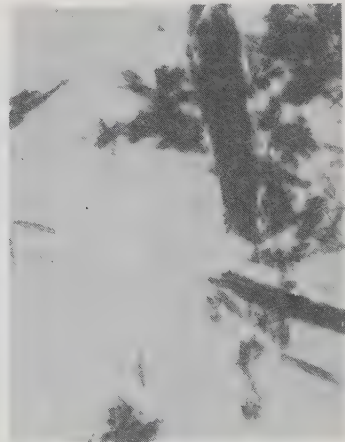


Abb.13 Hydratationsprodukt aus
 β - Ca_2SiO_4 mit übers. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lsg.
 (1:10) $75 \text{ Tg } 25^\circ$ (20000f.Vergr.)
 $1,54 \text{ CaO} \cdot 1\text{SiO}_2 \cdot 1,88 \text{ H}_2\text{O}$

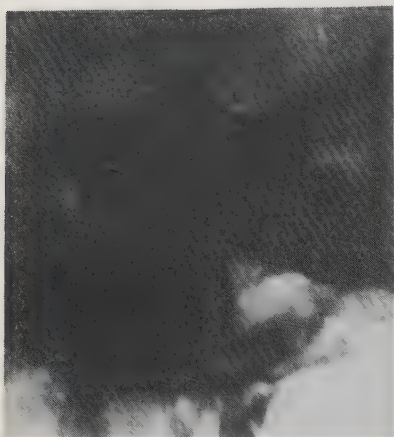


Abb.14 Hydratationsprodukt aus β - Ca_2SiO_4 mit 3%ig NaOH-Lösung (1:10) 75 Tg 25° (20000f.Vergr.)

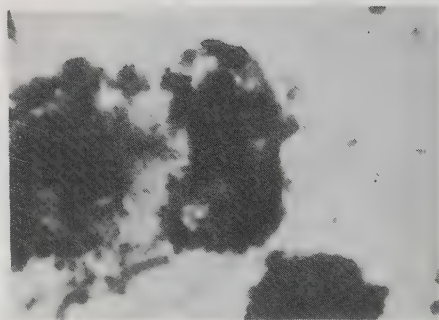


Abb.15 Hydratationsprodukt aus β - Ca_2SiO_4 mit 3%ig Zuckerlösung (1:10) 100 Tg 25° (20000f.Vergr.)

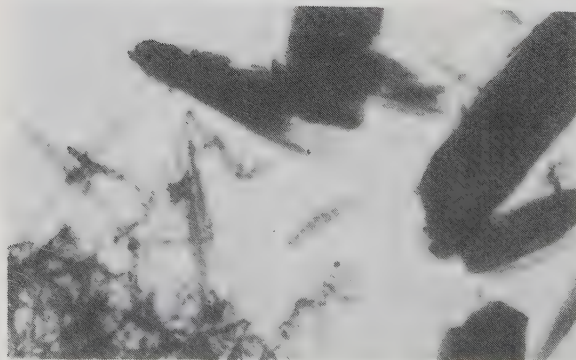


Abb.16 Hydratationsprodukt aus β - Ca_2SiO_4 mit Wasser (1:5) 21 Tg 110° (20000fache Vergr.)





Abb.17 Hydratationsprodukt aus
B-Ca₂SiO₄ mit ges.Ca(OH)₂-Lsg. (1:5) 21 Tg 110° (20000f.Vergr.)
1,88 CaO.1SiO₂.1,24 H₂O

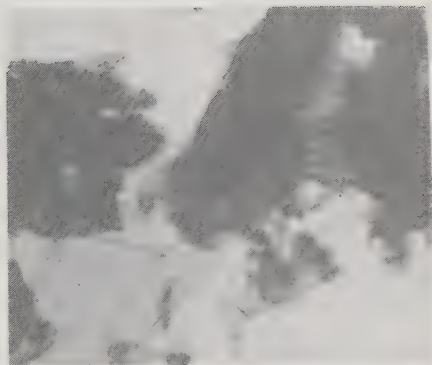


Abb.18 Hydratationsprodukt aus
B-Ca₂SiO₄ mit 12%ig NaOH-Lösung (1:5) 21 Tg 110° (20000f.Vergr.)
1,78 CaO.1SiO₂.1,40 H₂O

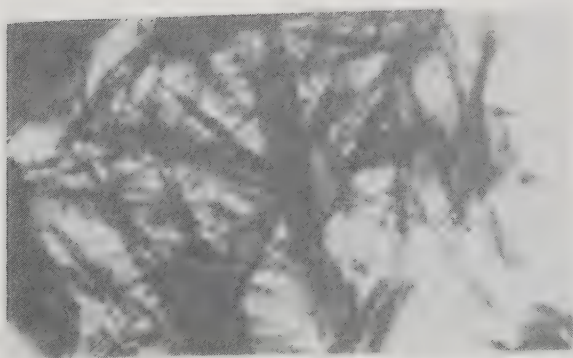


Abb.19 Hydratationsprodukt aus
B-Ca₂SiO₄ mit Wasser (1:5)
21 Tg 150° (20000fache Vergr.)
1,80 CaO.1SiO₂.1,25 H₂O

V. 4 Ermittlung des Kondensationsgrades der Silikat-
anionen im jeweils untersuchten Silikat 28) 29)

Da die Möglichkeit besteht, daß die monomeren Silikatanionen des $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ während der Hydratation kondensieren, d. h. in eine polymere Form übergehen, ist es sehr wichtig, den Kondensationsgrad des Hydratationsproduktes zu bestimmen.

Nur hierdurch ist es möglich, den richtigen H_2O -Wert zu ermitteln, der stets bei der Einwirkung von K. Fischer-Reagens auf jede Kieselsäure abgespalten und titriert wird; dieser H_2O -wert wird also für die Auswertung benötigt.

Zur Bestimmung des Kondensationsgrades wird das wasserhaltige Silikat (in einer Menge, in der sich etwa 10 mg SiO_2 befinden), nachdem es bis zur Gewichtskonstanz über Silikagel getrocknet wurde, nach Aufschlämmung mit 1 ml Methanol in 10 ml Chlorwasserstoffsäure (0,186 Mol/l) gelöst. Diese Lösung wird dann mit 30 ml einer angesäuerten Molybdatlösung zu Silicomolybdänsäure umgesetzt.

Aufgrund der zur Komplexbildung erforderlichen Reaktionszeiten läßt sich bestimmen, ob Mono-, Di-, Tri- oder Tetracyclometakieselsäure vorliegt.

Aus Abb. 20, S. 89 läßt sich der Kondensationsgrad der Anionen des hydratisierten $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ entnehmen. Daraus geht hervor, daß die Hydratationsprodukte des $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ während der Hydratationszeit die Monoform behalten haben (vergl. Kurven III und IV).

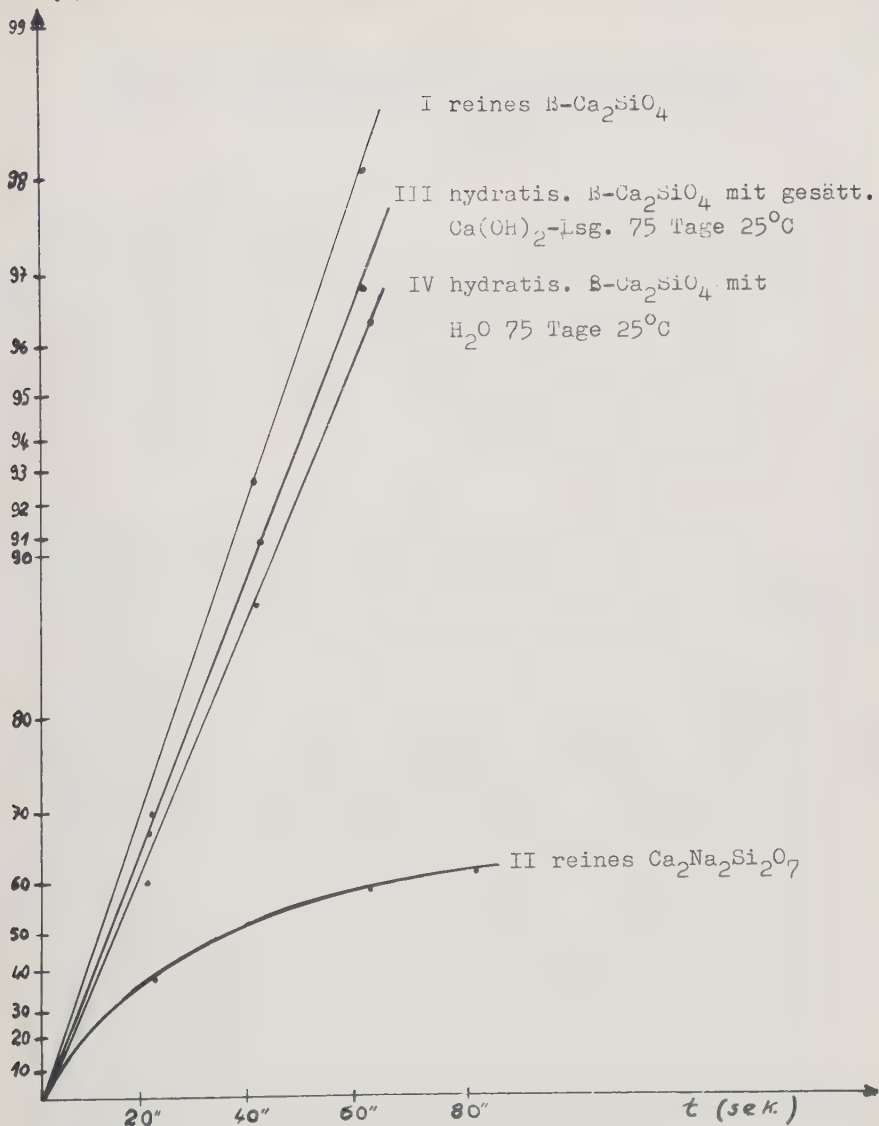


Abb. 20 Molybdatreaktion der Kieselsäuren, die nach dem Auflösen von $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$, $\text{Ca}_2\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ und hydratisiertem $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ entstanden sind.

I Monokieselsäure; II Dikieselsäure;

III und IV hydratisiertes $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$

V. 5 Untersuchungen über die Bindungsart des Wassers
im hydratisierten $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

Nachdem sich gezeigt hat, daß es möglich ist, unter bestimmten Bedingungen Aussagen über die Bindungsart des Wassers in einem wasserhaltigen Silikat zu machen, wird versucht, über die Art der Wasserbindung in von uns hydratisiertem Dicalciumsilikat Auskunft zu erhalten.

Die mit verschiedenen wäßrigen Lösungen hydratisierten $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Proben werden - wie vorher - gelöst und - wie auf S. 24 genauer beschrieben - mit K. Fischer-Reagens titriert. Das bei der Wassereinwirkung auf das $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ gebildete $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wurde extra herausgelöst und bestimmt. Das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ liefert bei der Wassertitration die doppelte Menge Wasser als beim Glühverlust (vergl. S. 33). Diese Wassermenge muß von dem gesamten durch Titration gefundenen Wasserwert abgezogen werden.

a) Ergebnisse durch Titration des gelösten Silikates

Die folgenden Tabellen 24, 25, 26, 27, 28, 29 und 30 geben die Resultate der Titrationsen mit K. Fischer-Reagens wieder.

Tab. 24 Durch Titration gefundene H_2O -werte in Lösungen von verschieden lange mit Wasser bei $25^{\circ}C$ hydratisiertem $B-Ca_2SiO_4$.

Tage	Einwaage hydratis. $B-Ca_2SiO_4$ in mg	Verbrauch für 25 ml Lösung an K.Fischer- Reagens in ml	H_2O gef. durch Titra- tion in mg	H_2O aus $Ca(OH)_2$ - Gehalt in mg	SiO_2 in der Ein- waage in mg	$H_2O : SiO_2$
75	65,00	5,1	25,92	5,10	18,00	3,85 : 1
		5,1	25,92			
		5,1	25,92			
100	111,54	7,6	43,92	8,60	31,00	3,84 : 1
		7,6	43,92			
		7,6	43,92			
160	88,23	6,4	35,28	7,06	24,25	3,86 : 1
		6,4	35,28			
		6,4	35,28			

Titer: 1,8 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,5 ml K. Fischer-Reagens.

Tab. 25 Durch Titration gefundene H_2O -Werte in Lösungen von verschieden lange mit gesättigter $Ca(OH)_2$ -Lösung bei $25^\circ C$ hydratisiertem β - Ca_2SiO_4 .

Tage	Einwaage hydratis. β - Ca_2SiO_4 in mg	Verbrauch für 25 ml Lösung an K.Fischer- Reagens in ml	H_2O gef. durch Titra- tion in mg	H_2O aus $Ca(OH)_2$ - Gehalt in mg	SiO_2 in der Ein- waage in mg	$H_2O : SiO_2$
100	95,75	6,7	38,16	7,36	26,74	3,84 : 1
		6,7	38,16			
		6,7	38,16			
160	116,20	7,9	46,80	9,00	32,21	3,88 : 1
		7,9	46,80			
		7,9	46,80			

Titer: 1,8 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,4 ml K. Fischer-Reagens.

Tab. 26 Durch Titration gefundene H_2O -Werte in Lösungen von verschieden lange mit übersättigter $Ca(OH)_2$ -Lösung bei $25^\circ C$ hydratisiertem β - Ca_2SiO_4 .

Tage	Einwaage hydratis. β - Ca_2SiO_4 in mg	Verbrauch für 25 ml Lösung an K.Fischer- Reagens in ml	H_2O gef. durch Titra- tion in mg	H_2O aus $Ca(OH)_2$ - Gehalt in mg	SiO_2 in der Ein- waage in mg	$H_2O : SiO_2$
100	126,80	8,7	51,00	10,16	35,21	3,87 : 1
		8,7	51,00			
		8,7	51,00			
160	115,50	8,0	46,24	9,18	31,78	3,88 : 1
		8,0	46,24			
		8,0	46,24			

Titer: 1,7 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,2 ml K. Fischer-Reagens.

Tab. 27 Durch Titration gefundene H_2O -werte in Lösungen von verschieden lange mit einer 3 %igen NaOH-Lösung bei $25^{\circ}C$ hydratisiertem $B-Ca_2SiO_4$.

Tage	Einwaage hydratis. $B-Ca_2SiO_4$ in mg	Verbrauch für 25 ml Lösung an K.Fischer- Reagens in ml	H_2O gef. durch Titra- tion in mg	H_2O aus $Ca(OH)_2$ - Gehalt in mg	SiO_2 in der Ein- waage in mg	$H_2O : SiO_2$
100	123,52	8,7	46,72	6,90	37,87	3,51 : 1
		8,7	46,72			
		8,7	46,72			
160	107,41	7,5	39,04	6,00	31,35	3,51 : 1
		7,5	39,04			
		7,5	39,04			

Titer: 1,6 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,4 ml K. Fischer-Reagens.

Tab. 28 Durch Titration gefundene H_2O -Werte in Lösungen von verschieden lange mit einer 3 %igen Zuckerlösung bei $25^{\circ}C$ hydratisiertem $B-Ca_2SiO_4$.

Tage	Einwaage hydratis. $B-Ca_2SiO_4$ in mg	Verbrauch für 25 ml Lösung an K.Fischer- Reagens in ml	H_2O gef. durch Titra- tion in mg	H_2O aus $Ca(OH)_2$ - Gehalt in mg	SiO_2 in der Ein- waage in mg	$H_2O : SiO_2$
100	90,84	6,4 6,4 6,4	30,00 30,00 30,00	4,02	27,61	3,13 : 1
160	104,22	7,1 7,1 7,1	33,74 33,74 33,74	4,50	31,58	3,13 : 1

Titer: 1,5 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,4 ml K. Fischer-Reagens.

Tab. 29 Durch Titration mit K. Fischer-Reagens gefundene H_2O -Werte im β - Ca_2SiO_4 nach der hydrothermalen Behandlung mit f) reinem Wasser, g) gesättigter $Ca(OH)_2$ -Lösung und h) 12 %iger NaOH-Lösung bei $110^\circ C$.

Einwaage hydratis. β - Ca_2SiO_4 in mg	Verbrauch für 25 ml Lösung an K.Fischer- Reagens in ml	H_2O gef. durch Titra- tion in mg	H_2O aus $Ca(OH)_2$ - Gehalt in mg	SiO_2 in der Ein- waage in mg	$H_2O : SiO_2$
f) 68,20	4,2	21,60			
	4,2	21,60	3,00	19,80	3,13 : 1
	4,2	21,60			
g) 183,50	9,1	60,80			
	9,1	60,80	5,00	57,00	3,26 : 1
	9,1	60,80			
h) 174,22	10,0	68,00			
	10,0	68,00	8,64	57,08	3,46 : 1
	10,0	68,00			

Titer: 2,0 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,5 ml K. Fischer-Reagens.

Tab. 30 Durch Titration gefundene H_2O -werte in Lösungen von Dicalciumsilikat- α -hydrat.

Einwaage Dicalcium- silikat- hydrat in mg	Verbrauch für 25 ml Lösung an K.Fischer- Reagens in ml	H_2O gef. durch Titra- tion in mg	H_2O aus $Ca(OH)_2$ - Gehalt in mg	SiO_2 in der Ein- waage in mg	$H_2O : SiO_2$
167,00	8,5	56,00			
	8,5	56,00	6,76	50,40	3,25 : 1
	8,5	56,00			
128,40	6,9	43,20			
	6,9	43,20	5,20	38,80	3,26 : 1
	6,9	43,20			

Titer: 2,0 mg H_2O /ml K. Fischer-Reagens,

Leerwert: 1,5 ml K. Fischer-Reagens.

Die zahlreichen Titrationsen mit K. Fischer-Reagens an den von uns verschieden hydratisierten $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Proben (vergl. Tab. 24 bis 30) zeigen, daß die in Lösung gefundenen Wassermengen stets gleich sind den durch Glühverlust gefundenen Wassermengen; bei den Titrationswerten kommt dazu stets noch die Wassermenge, die durch Kondensation der in Lösung gegangenen Kieselsäure frei wird.

Die durch restlose Kondensation (vergl. S. 88) auftretende Wassermenge hängt vom Kondensationsgrad ab, den die gelöste Kieselsäure, beziehungsweise die Silikatanionen in den hydratisierten $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Proben (vergl. Abb. 20) bereits hat. Deren Bestimmung ergab, daß $\text{B-Ca}_2\text{SiO}_4$ (Ausgangssubstanz) während der Hydratation die ursprüngliche Form eines Monosilikates behalten hat. Wenn man die 2 Mole pro SiO_2 , die bei der Kondensation einer Monokieselsäure entstehen, vom gesamten gefundenen Wasserwert abzieht, ergibt sich ein Molverhältnis H_2O pro SiO_2 , das man in der gleichen Probe auch durch Glühverlust findet (vergl. Tab. 18 bis 23).

Da die auf beiden Wegen (Glühverlust, bzw. Titration) gefundenen Wassermengen einander fast gleich sind, ist anzunehmen, daß das im Silikat vorkommende Wasser in gleicher Menge am Kation des Silikates als OH^- -Ion gebunden ist wie als SiOH -Gruppe (vergl. Reaktion 5 auf S. 20).

Ebenfalls gleiche Wassermengen findet man erstens durch Glühverlust, zweitens durch Titration, wenn das Wasser im Silikat

als molekulares H_2O vorliegt (vergl. Reaktion 6 auf S. 20). Natürlich kann solches in gleicher Menge beim Glühverlust und durch Titration gefundene H_2O aber teils chemisch und teils molekular vorliegen; um diese Anteile möglichst unterscheiden zu können, werden an den hydratisierten $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Proben DK-Messungen durchgeführt.

b) Feststellung des molekularen Wassers durch Messungen
der Dielektrizitätskonstanten

DK-Messungen wurden bei 25°C an verschieden lange hydratisiertem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ nach dem Trocknen der Proben durchgeführt. Wenn dieselbe Wassermenge, die nach dem Trocknen im $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ noch vorhanden ist, dem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ frisch hinzugefügt und anschließend gemessen wurde, dann wird stets ein höherer DK-Wert gefunden. Das bedeutet, daß bei längerer Einwirkung des Wassers auf $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ zumindest ein Teil des Wassers chemisch gebunden wird.

Wenn im Verlauf der Hydratation der Wassergehalt in der Substanz ansteigt, dann sind auch die DK-Werte der bei 25°C gemessenen Proben stets etwas höher, d. h. es ist ein geringer Anstieg der DK-Werte bei längerer Hydratationszeit festzustellen (vergl. Abb. 21, 23, 25, 27 und 29).

Diese Beobachtungen sind so zu deuten, daß mit der Zunahme an chemisch gebundenem Wasser im Bodenkörper gleichzeitig auch die Menge an molekularem H_2O zunimmt, das sich durch höhere DK-Werte bemerkbar macht. Diese Zunahme an freiem Wasser wäre verständlich, wenn beispielsweise das Ausgangsmaterial $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ im Verlauf der Hydratation eine Oberflächenvergrößerung durch Bildung des wasserhaltigen Produktes erfahren würde. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (vergl. S. 85, 86 und 87) bestätigen diese Vorstellung eindeutig. Das sehr feinteilige

Silikathydrat ist demnach imstande, mehr molekulares Wasser nach der immer gleichbleibenden Trockenoperation adsorbtiv festzuhalten. In dem Maße, wie der Gehalt an Calciumsilikathydrat in der Masse ansteigt, muß deshalb die Menge des gebundenen Wassers ansteigen und zugleich auch die Menge des adsorbierten, ungebundenen Wassers, wodurch die ansteigenden DK-Werte in der Substanz verursacht werden.

Es wurde versucht, diese Vorstellung dadurch zu bestätigen, daß DK-Messungen an denselben hydratisierten β - Ca_2SiO_4 -Proben nach der Behandlung mit Methanol durchgeführt wurden.

c) Versuche, das freie Wasser im wasserhaltigen Silikat durch Methanol zu ersetzen

Die verschieden lange hydratisierten β - Ca_2SiO_4 -Proben werden mit absolutem Methanol 4 Stunden in einer Trockenpistole am Rückflußkühler behandelt, damit das in den Proben nach Aussage der DK-Werte nach dem Trocknen noch enthaltene freie Wasser gegen Methanol ausgetauscht werden kann. Der Gehalt an chemisch gebundenem Wasser wurde als indifferent gegenüber Methanol angenommen. Nach der Behandlung und nach dem Trocknen bei 25°C über Silikagel bis zur Gewichtskonstanz wird der Gehalt an Methanol in der Substanz dadurch bestimmt, daß eine eingewogene Menge in einem Verbrennungsröhr, wie es

für die Elementaranalyse organischer Substanzen benutzt wird, im Sauerstoffstrom erhitzt wurde, wobei das Methanol zu CO_2 und H_2O verbrennt. Aus der bei der Verbrennung des Methanols entstandenen Menge an CO_2 wird der Methanolgehalt in der Substanz errechnet. Die Wassermenge, die nach der Verbrennung im Trockengefäß adsorbiert und ausgewogen wird, stammt zum Teil vom restlichen Wassergehalt im Silikat selber und zum Teil aus der Verbrennung des Methanols.

Die Differenz zwischen der gesamten und der durch Methanolverbrennung entstandenen Wassermenge ergibt die im Silikat durch die Behandlung mit Methanol nicht ausgetauschte Wassermenge. Dieses gegen Methanol nicht ausgetauschte Wasser besteht sicherlich aus dem chemisch gebundenen Wasser (SiOH bzw. OH -Ionen); es kann außerdem aber auch noch eine kleinere Menge von molekularem Wasser in dem nicht ausgetauschten H_2O enthalten sein. Aus den Analysendaten in Tab. 41 ergibt sich, daß mindestens 55,60 % bis 63,00 % des nach dem Trocknen noch vorhandenen Wassers durch Methanol nicht ersetzbar sind und deshalb vorzugsweise chemisch im Silikat gebunden sein werden; etwa 37,00 % bis 44,40 % des H_2O -Gehaltes im Silikat liegen sehr wahrscheinlich als freies Wasser vor, da diese Menge durch Methanol ersetzbar ist.

Diese mit Methanol behandelten Substanzen zeigen einen geringeren DK-Wert als vor der Methanolbehandlung. Außerdem ist die Differenz zwischen den DK-Werten, gemessen bei 25°C und -75°C , geringer als bei denselben Proben vor der Methanolbehandlung

(vergl. Abb. 22, 24, 26, 28 und 30).

Das läßt darauf schließen, daß ein Teil des freien Wassers gegen Methanol ausgetauscht wurde. Dieser Austausch wurde deswegen erwartet, weil die Methanolkoleküle dem Wasser an DK-Wert, Dipolmoment und dem Vermögen, H-Brücken zu bilden, annähernd vergleichbar sind. Das stets noch vorhandene, beim Trocknen aber nicht entfernte freie Wasser, befindet sich sehr wahrscheinlich zwischen den Schichten der analog den Tonmineralen schichtförmig aufgebauten Calciumsilikathydrate.

Auch dieses Schichtenwasser, das weniger leicht zu entfernen ist als das außen am Silikat adsorbierte H_2O , kann nicht einfach durch Erwärmen ausgetrieben werden; dies ist bei hydratisierten Silikaten deswegen nicht ratsam, weil ein Teil des Konstitutionswassers, z. B. nach $2-Si(OH)_4 = Si-O-Si + H_2O$ oder $Ca(OH)_2 + SiOH = SiOCa + H_2O$, bei den erforderlichen Temperaturen bereits ebenfalls verlorengehen könnte.

Die folgenden Tabellen geben die Resultate der DK-Messungen wieder.

Tab. 31 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H_2O -Zunahme im mit Wasser hydratisierten $B-Ca_2SiO_4$ nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Reakt. zeit (Tg)	H_2O -Gehalt in mg	Sk-Teile bei 25°C	Sk-Teile bei -75°C
	leere Zelle	6,25	6,21
	reines $B-Ca_2SiO_4$	6,83	6,81
10	5,0	7,00	6,94
30	18,2	7,20	7,09
50	35,4	7,60	7,36
75	38,5	7,62	7,36
100	38,5	7,66	7,38
160	38,5	7,66	7,36

Tab. 32 DK-Meßwerte von dem mit Wasser hydratisierten $B-Ca_2SiO_4$ nach Behandlung mit Methanol.

Reakt. zeit (Tg)	H_2O -Gehalt in mg	Sk-Teile bei 25°C	Sk-Teile bei -75°C
	leere Zelle	6,25	6,21
	reines $B-Ca_2SiO_4$	6,83	6,81
30	9,3	7,05	6,99
50	20,1	7,11	7,07
75	20,3	7,12	7,07

Abb. 21 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H_2O -Zunahme in
mit Wasser hydratisiertem $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

Sk-Teile

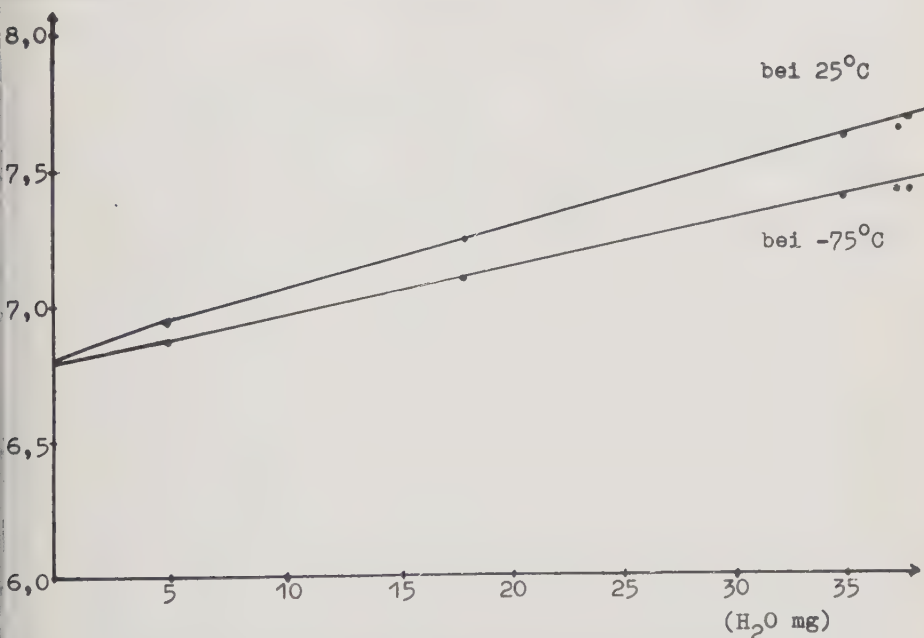
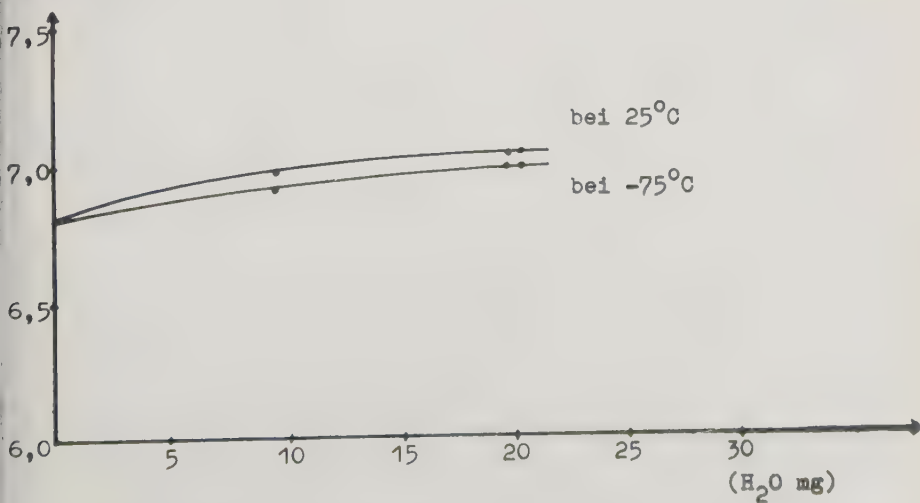


Abb. 22 DK-Meßwerte von dem mit Wasser hydratisierten
 $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ nach Behandlung mit Methanol

Sk-Teile



Tab. 33 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H_2O -Zunahme im mit einer gesättigten $Ca(OH)_2$ -Lösung hydratisierten β - Ca_2SiO_4 nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Reakt. zeit (Tg)	H_2O -Gehalt in mg	Sk-Teile bei $25^\circ C$	Sk-Teile bei $-75^\circ C$
	leere Zelle	6,25	6,21
	reines β - Ca_2SiO_4	6,83	6,80
10	7,0	7,20	7,10
30	21,1	7,46	7,30
50	31,2	7,68	7,52
75	32,5	7,70	7,50
100	32,5	7,70	7,50
160	32,5	7,70	7,50

Tab. 34 DK-Meßwerte von dem mit einer gesättigten $Ca(OH)_2$ -Lösung hydratisierten β - Ca_2SiO_4 nach Behandlung mit Methanol.

Reakt. zeit (Tg)	H_2O -Gehalt in mg	Sk-Teile bei $25^\circ C$	Sk-Teile bei $-75^\circ C$
	leere Zelle	6,25	6,21
	reines β - Ca_2SiO_4	6,83	6,81
75	18,8	7,30	7,20
100	21,0	7,32	7,22

Abb. 23 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H_2O -Zunahme im mit einer gesättigten $Ca(OH)_2$ -Lösung hydratisierten β - Ca_2SiO_4 Sk-Teile

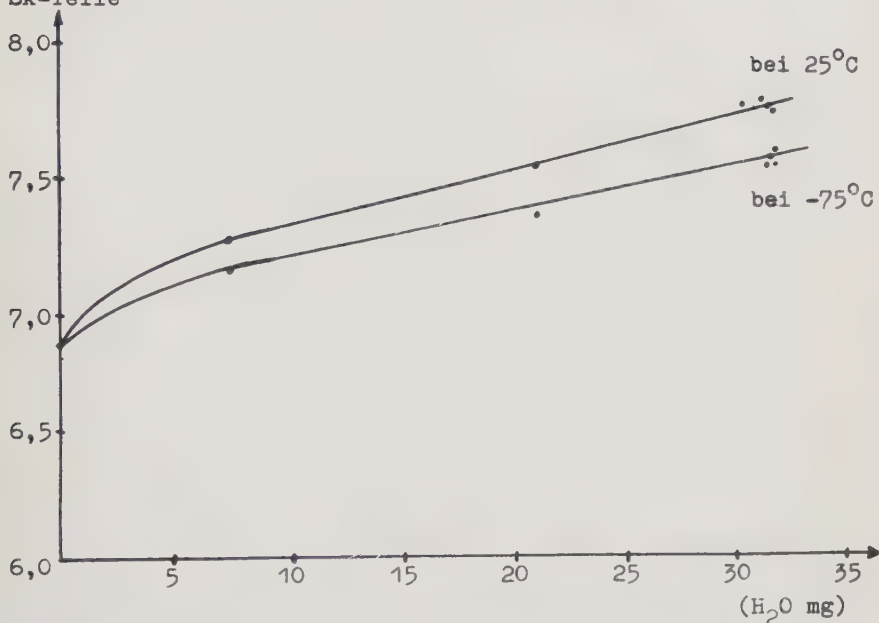
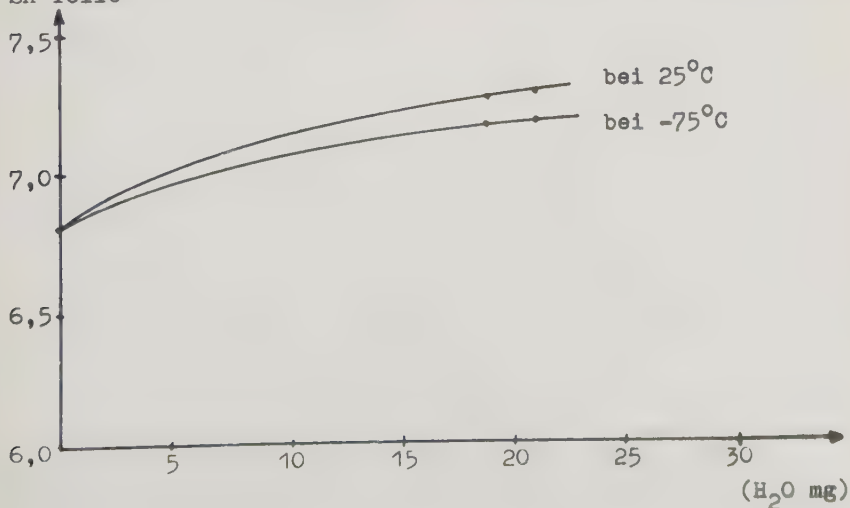


Abb. 24 DK-Meßwerte von dem mit einer gesättigten $Ca(OH)_2$ -Lösung hydratisierten β - Ca_2SiO_4 nach Behandlung mit Methanol SK-Teile



Tab. 35 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H_2O -Zunahme im mit einer übersättigten $Ca(OH)_2$ -Lösung hydratisierten $B-Ca_2SiO_4$ nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Reakt. zeit (Tg)	H_2O -Gehalt in mg	Sk-Teile bei $25^\circ C$	Sk-Teile bei $-75^\circ C$
	leere Zelle	6,25	6,21
	reines $B-Ca_2SiO_4$	6,83	6,81
10	10,0	7,32	7,22
30	22,5	7,60	7,44
50	29,0	7,72	7,58
75	30,0	7,74	7,60
100	30,0	7,74	7,60
160	30,0	7,74	7,60

Tab. 36 DK-Meßwerte von dem mit einer übersättigten $Ca(OH)_2$ -Lösung hydratisierten $B-Ca_2SiO_4$ nach Behandlung mit Methanol.

Reakt. zeit (Tg)	H_2O -Gehalt in mg	Sk-Teile bei $25^\circ C$	Sk-Teile bei $-75^\circ C$
	leere Zelle	6,25	6,21
	reines $B-Ca_2SiO_4$	6,83	6,80
75	18,8	7,30	7,20
100	21,0	7,32	7,22

Abb. 25 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H_2O -Zunahme im
mit einer übersättigten $Ca(OH)_2$ -Lösung hydratisierten $B-Ca_2SiO_4$
Sk-Teile

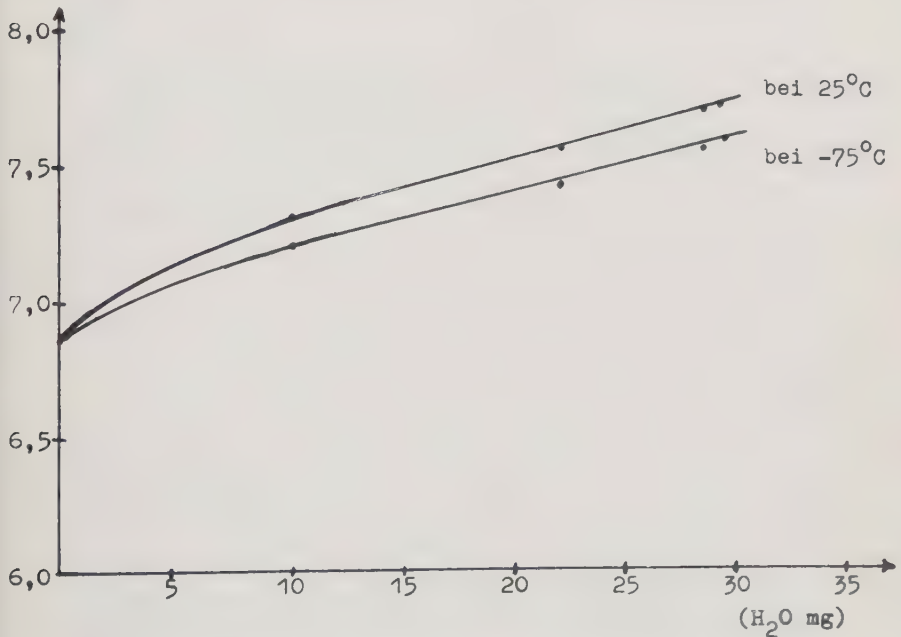
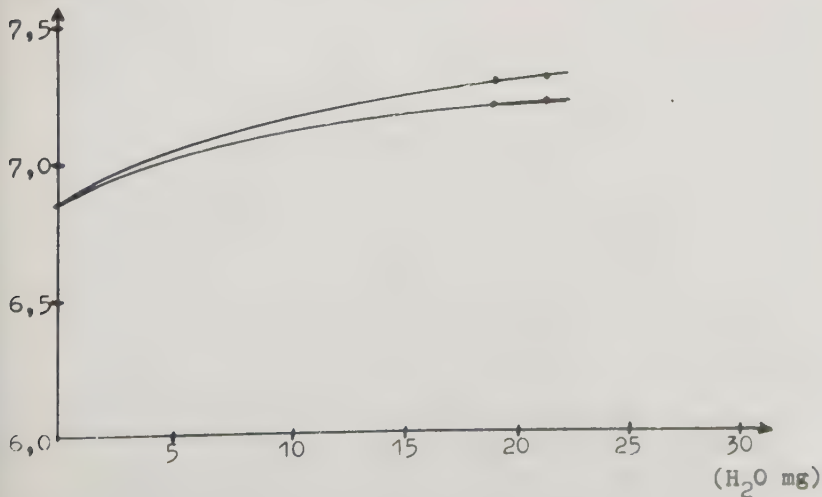


Abb. 26 DK-Meßwerte von dem mit einer übersättigten $Ca(OH)_2$ -
Lösung hydratisierten $B-Ca_2SiO_4$ nach Behandlung mit Methanol
Sk-Teile



Tab. 37 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H_2O -Zunahme im mit einer NaOH-Lösung hydratisierten $B-Ca_2SiO_4$ nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Reakt. zeit (Tg)	H_2O -Gehalt in mg	Sk-Teile bei $25^{\circ}C$	Sk-Teile bei $-75^{\circ}C$
	leere Zelle	6,25	6,21
	reines $B-Ca_2SiO_4$	6,83	6,81
30	5	7,00	6,92
50	15	7,20	7,08
100	18	7,26	7,14

Tab. 38 DK-Meßwerte von dem mit einer NaOH-Lösung hydratisierten $B-Ca_2SiO_4$ nach Behandlung mit Methanol.

Reakt. zeit (Tg)	H_2O -Gehalt in mg	Sk-Teile bei $25^{\circ}C$	Sk-Teile bei $-75^{\circ}C$
	leere Zelle	6,25	6,21
	reines $B-Ca_2SiO_4$	6,83	6,81
30	3,2	6,94	6,88
50	10	7,04	7,00
100	15	7,10	7,04

Abb. 27 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H_2O -Zunahme im mit einer 3%igen NaOH-Lösung hydratisierten $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$

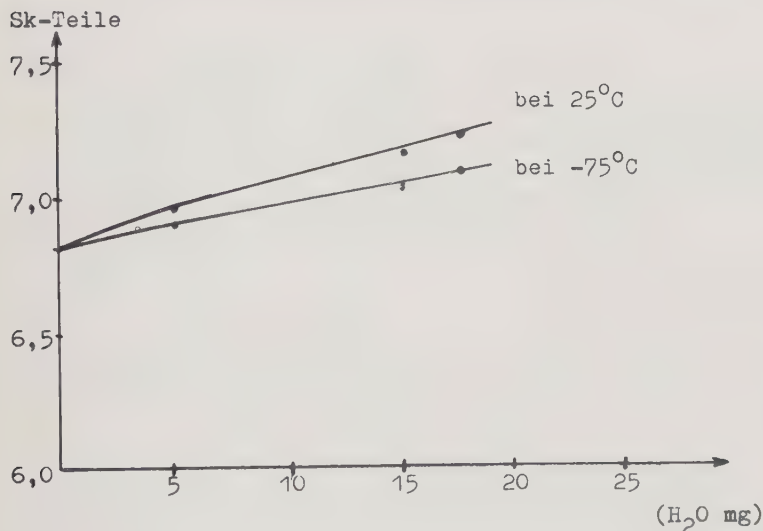
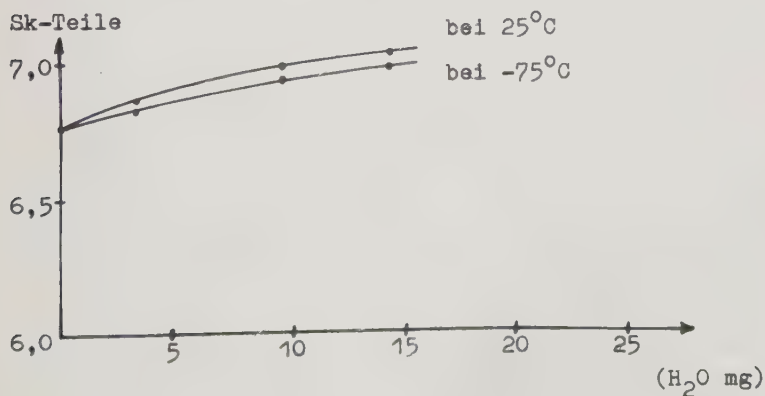


Abb. 28 DK-Meßwerte von dem mit einer 3%igen NaOH-Lösung hydratisierten $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ nach Behandlung mit Methanol



Tab. 39 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H_2O -Zunahme im mit einer Zuckerlösung hydratisierten $B-Ca_2SiO_4$ nach verschiedenen Reaktionszeiten.

Reakt. zeit (Tg)	H_2O -Gehalt in mg	Sk-Teile bei $25^{\circ}C$	Sk-Teile bei $-75^{\circ}C$
	leere Zelle	6,25	6,22
	reines $B-Ca_2SiO_4$	6,84	6,81
30	4	6,98	6,92
50	8	7,08	6,98
100	12,2	7,16	7,04

Tab. 40 DK-Meßwerte von dem mit einer Zuckerlösung hydratisierten $B-Ca_2SiO_4$ nach Behandlung mit Methanol.

Reakt. zeit (Tg)	H_2O -Gehalt in mg	Sk-Teile bei $25^{\circ}C$	Sk-Teile bei $-75^{\circ}C$
	leere Zelle	6,25	6,21
	reines $B-Ca_2SiO_4$	6,83	6,81
30	2,5	6,9	6,88
50	6,0	7,0	6,94
100	9,0	7,05	6,98

Abb. 29 DK-Meßwerte in Abhängigkeit von der H_2O -Zunahme im mit einer 3%igen Zuckerlösung hydratisierten β - Ca_2SiO_4

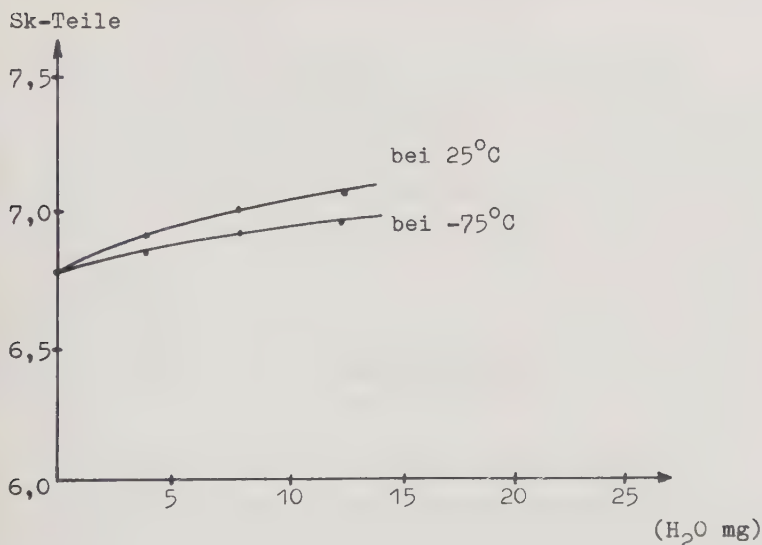
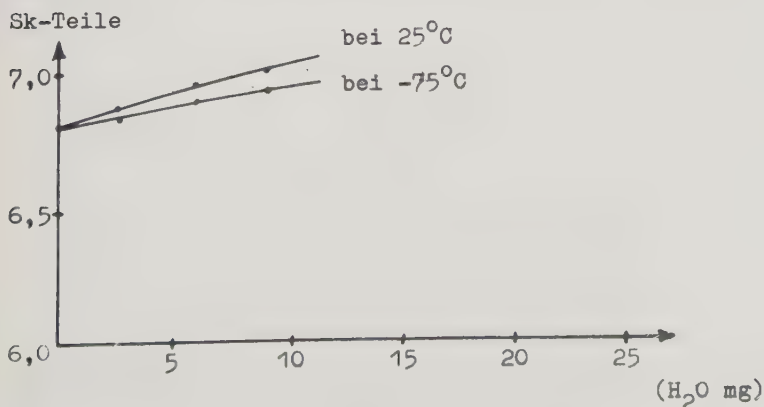


Abb. 30 DK-Meßwerte von dem mit einer 3%igen Zuckerlösung hydratisierten β - Ca_2SiO_4 nach Behandlung mit Methanol



Tab. 41 Analysen des mit Methanol behandelten β - Ca_2SiO_4 -Hydratationsproduktes.

H_2O (vor der CH_3OH - Behand- lung) Glüh- verl. in mg	Einwaage der mit CH_3OH behandelt. Substanz in mg	Verbrennung des CH_3OH der Substanz		H_2O aus im Si- likat durch CH_3OH nicht ersetzt in mg	H_2O aus im Si- likat durch CH_3OH ersetzt in mg	H_2O im Si- likat durch CH_3OH ersetzt in mg
		CO_2 in mg	H_2O gesamt in mg			
a) 31,60	180,00	30,50	42,60	25,00	17,60	14,00
b) 27,00	140,00	26,50	37,80	21,64	16,16	10,84
c) 25,00	130,00	24,50	35,00	20,00	15,00	10,00
d) 28,20	146,00	27,60	39,30	22,60	16,70	11,50
e) 24,84	126,00	23,80	33,90	19,50	14,40	10,44
f) 22,30	140,00	29,00	37,70	23,70	14,00	8,30
g) 16,60	135,00	16,00	22,60	13,10	9,50	7,10
h) 11,20	102,00	11,00	15,80	9,00	6,80	4,40
i) 14,30	111,60	14,43	20,40	11,83	8,57	5,73
k) 15,00	92,50	11,10	18,10	9,10	9,00	6,00
l) 21,20	164,20	14,40	24,30	11,80	12,50	8,70

Die Hydratationszeit der β - Ca_2SiO_4 -Ansätze betrug bei a) 50; b) 75; c) 100 Tage; d), e), f), g) 160 Tage bei 25°C . Die β - Ca_2SiO_4 -Proben a), b), c) wurden mit H_2O hydratisiert,

die Probe d) mit gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung,

e) mit übersättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung,

f) mit 3 %iger NaOH -Lösung,

g) mit 3 %iger Zuckerlösung,

h) mit H_2O bei 110°C ,

i) mit gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung bei 110°C

k) mit 12 %iger NaOH -Lösung bei 110°C

l) mit H_2O bei 150°C

} 21 Tage

VI. Zusammenfassung

Durch Glühverlust eines wasserhaltigen Silikates ermittelt man den gesamten Gehalt an Wasser in der Substanz, unabhängig von der Bindungsart des Wassers. Das beim Erhitzen ausgetriebene H_2O kann in der Substanz vorgelegen haben, beispielsweise chemisch gebunden als OH-Gruppen am Silicium oder OH-Ionen an dessen Kationen, als Kristallwasser, als Wasser zwischen Silikatschichten oder als oberflächlich adsorbiertes Wasser.

In der vorliegenden Arbeit ist eine Methode beschrieben worden, die experimentell entwickelt und erprobt wurde, um zu ermitteln, unter welchen Bedingungen Aussagen über die Bindungsart des Wassers gemacht werden können. Auf hydratisiertes Dicalciumsilikat, dessen Konstitution noch unbekannt ist, wurde die an Testsubstanzen bekannter Konstitution ausprobierte Methode angewendet.

Eine Voraussetzung für die Anwendungsmöglichkeit dieser Methode ist es, daß die zu untersuchenden wasserhaltigen Silikate sich in einem wasserfreien Lösungsmittel (in unserem Fall methanolische Chlorwasserstoffsäure) völlig auflösen, denn nur dann kann man alles in der Substanz enthaltene Wasser erfassen und bestimmen. Für Silikate, die sich in methanolischer Chlorwasserstoffsäure nicht auflösen oder nur teilweise löslich sind, ist unsere Methode unbrauchbar.

Unsere Methode besteht darin, das wasserhaltige Silikat in methanolischer Chlorwasserstoffsäure aufzulösen und das dabei in Lösung gehende Wasser durch Titration mit K. Fischer-Reagens zu bestimmen.

Beim Auflösen des zu untersuchenden Silikates in methanolischer Chlorwasserstoffsäure entsteht die den Silikatanionen entsprechende Kieselsäure dadurch, daß die Kationen des Silikates durch Protonen ersetzt werden. Die Anwesenheit der gebildeten Chloride, die manchmal die Lösung trüben, stört nicht. Anhand der Tabelle 42 werden Beispiele für eine verschiedene Bindungsart von Wasser in Silikathydraten besprochen.

Tabelle 42

Substanz	Kieselsäure in der Lösung	H ₂ O/SiO ₂ durch Titrat.	H ₂ O/SiO ₂ durch Kondens.	H ₂ O/SiO ₂ durch Glühverl.
a) Ba ₂ O ^{OH} Si ^{OH} ₂	Si(OH) ₄	2	2	1
b) (CaOH) ₆ Si ₂ O ₇	(OH) ₃ SiOSi(OH) ₃	4,5	1,5	1,5
c) Ca ₂ SiO ₄ ·H ₂ O	Si(OH) ₄	3	2	1
d) Ca(SiO ₄ H)CaOH	Si(OH) ₄	3	2	1
e) Ca ₂ SiO ₄	Si(OH) ₄	2	2	0
f) Ca ₂ Na ₂ Si ₂ O ₇	(OH) ₃ SiOSi(OH) ₃	1,5	1,5	0

1. Wenn das Wasser im Silikat in Form von OH-Gruppen am Silicium vorkommt, dann ist die Wassermenge, die man durch Titration findet, kleiner als die Menge, die man beim Glühverlust ermittelt (vergl. Beispiel a) in Tab. 42).
2. Ist Wasser dagegen in Form von OH-Ionen am Kation des Silikates gebunden, dann ist die Wassermenge, die man durch Titration findet, doppelt so groß wie die Menge, die man durch Glühverlust findet (vergl. Beispiel b).
3. Wenn nun die Wassermenge, die man durch Titration findet, gleich der Menge ist, die man durch Glühverlust findet, dann kann das Wasser entweder chemisch gebunden vorliegen und zwar dann, wenn gleich viel OH-Ionen am Kation und OH-Gruppen am Silicium gebunden sind (vergl. Beispiel d), oder
4. das Wasser liegt oberflächlich adsorbiert oder zwischen Silikatschichten vor (vergl. Beispiel c).

Deswegen werden in den hydratisierten Proben DK-Messungen durchgeführt, um adsorbiertes Wasser vom chemisch gebundenen zu unterscheiden. Das ist möglich, weil chemisch gebundenes Wasser im Silikat denselben DK-Wert bei 25°C wie bei -75°C hat; durch freies, adsorbiertes Wasser hat das Silikat bei 25°C einen höheren DK-Wert als bei -75°C .

Bevor man das wasserhaltige Silikat auflöst, um anschließend das Wasser durch Titration zu bestimmen, ist es wichtig, den Kondensationsgrad des betreffenden Silikates zu kennen. Die durch Auflösen des Silikates entstandene Kieselsäure kondensiert nämlich bei der Titration unter der Einwirkung des

K. Fischer-Reagens unter Wasserabgabe. Dabei liefert eine Monokieselsäure unter Abspaltung von 2 Molen H_2O pro SiO_2 , eine Dikieselsäure unter Abspaltung von 1,5 Mol H_2O pro SiO_2 (vergl. Tab. 42) wasserfreies SiO_2 .

Dieses von der Kondensation der gelösten Kieselsäure herrührende Kondensationswasser wird zusammen mit dem anderen im Methanol bereits enthaltenen Wasser - wie in Tab. 42 angegeben - mittitriert. Bei der Titration des Wassers in einer methanolischen Silikatlösung erfaßt man sowohl das im Silikathydrat gebundene Wasser und auch das Kondensationswasser. Dieses Kondensationswasser kann wie eine Konstante behandelt werden und ist bei der Auswertung der bei der Titration gefundenen H_2O -Menge in Abzug zu bringen.

Entsprechende Titrations- und DK-Messungen wie bei den wasserhaltigen Silikaten bekannter Konstitution wurden an dem von uns hydratisierten $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ durchgeführt, um in den Hydrationsprodukten etwas über die Bindungsart des Wassers zu erfahren.

Die Lösungen der hydratisierten $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ -Proben ergeben bei der Titration eine Wassermenge, die der durch Glühverlust gefundenen Wassermenge gleich ist und lediglich zusätzlich das Kondensationswasser aus der Kieselsäure enthält.

Daraus folgt, daß das aufgenommene Wasser entweder frei, d. h. adsorbiert ist oder daß gleich viel OH-Ionen wie OH-Gruppen am Silicium vorkommen oder daß beide nebeneinander vorliegen.

Durch zahlreiche DK-Messungen an hydratisiertem Dicalciumsilikat wurde festgestellt, daß das vom Silikat aufgenommene Wasser zum Teil gebunden und zum Teil frei vorkommt. Durch Behandlung des hydratisierten Silikates mit Methanol ließ sich zumindest ein wesentlicher Teil des freien Wassers durch Methanol ersetzen. An den analytischen Ergebnissen zeigte sich, daß das Wasser im Hydratationsprodukt des β - Ca_2SiO_4 zu etwa 60 % chemisch gebunden vorliegt und daß die restlichen 40 % adsorbiert vorliegen.

Die Untersuchungsergebnisse und die Messungen lassen folgende Deutung des Mechanismus der Hydratation des β - Ca_2SiO_4 zu: Bei den Umsetzungen von β - Ca_2SiO_4 mit Wasser oder mit wässrigen Lösungen gehen langsam Ca-Ionen von der Oberfläche des β - Ca_2SiO_4 als $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Lösung. Durch die im Kristallgitter des β - Ca_2SiO_4 vorhandenen Störstellen wird eine Reaktion zwischen dem β - Ca_2SiO_4 und den vorhandenen Ionen des Wassers H^+ und OH^- ermöglicht, die in gleicher Menge vom Silikat gebunden werden. Das ursprüngliche β - Ca_2SiO_4 wandelt sich dabei in ein Silikathydrat um, das noch zusätzlich molekulares Wasser an der sehr großen Oberfläche der Silikathydratpartikel durch Wasserstoffbrücken binden kann.

VII. Literaturverzeichnis

- 1) H. D. Megaw, Acta crystallogr. (Copenhagen) 5, 477 (1952)
- 2) W. Hilmer, Acta crystallogr. (Copenhagen) 17, 1063 (1964)
- 3) H. Funk, H. Stade, Z. anorg. allg. Chemie 315, 84 (1962)
- 4) E. Thilo, W. Miedreich, Z. anorg. allg. Chem. 267, 86 (1952)
- 5) H. F. W. Taylor, J. Chem. Soc., 3682 (1950)
- 6) H. G. Heide, K. Boll-Dornberger, E. Thilo, E. M. Thilo,
Acta crystallogr. (Copenhagen) 8, 425 (1955)
- 7) L. Heller, Acta crystallogr. (Copenhagen) 5, 724 (1952)
- 8) F. Zambonini, Atti d. R. Accad. Napoli 14, 2 (1908)
- 9) F. Zambonini, Atti d. R. Accad. Napoli 88, 46 (1908)
- 10) J. W. Mellor, A. D. Holdkraft, Eng. Ceram. Soc.
10, 94-100 (1910/11)
- 11) J. J. Fripiat, F. Toussaint, Journal Ph. Chem. 67, 30 (1963)
- 12) J. Uytterhoeven, Journal Ph. Chem. 67, 51 (1963)
- 13) J. J. Fripiat, M. C. Gastuche, Bull. Soc. Chim. de France
626 (1962)
- 14) J. J. Fripiat, P. Dondeyne, Journal Ph. Chem. 543 (1960)
- 15) J. J. Fripiat, J. Uytterhoeven, J. Ph. Chem. 66, 800 (1962)
- 16) H. F. W. Taylor, Americ. Mineralogist Vol. 47, 421 (1961)
- 17) J. Uytterhoeven, H. Noveau, Bull. Soc. Chim. de France
27 (1962)
- 18) E. Eberius, Monographien z. Angew. Chemie 65, 35 (1954)
Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Reagens
- 19) W. Hilmer, Naturwissenschaften 45, 238 (1959)

- 20) G. Wernimont, F. I. Hopkinson, Ind. Engng. Chem. Analyt.
Edit. 15, 2/2 (1943)
- 21) H. Funk, Z. anorg. allg. Chemie 296, 59 (1958)
- 22) H. Funk, B. Fahlke, Z. anorg. allg. Chemie 334, 104 (1964)
- 23) E. Thilo, W. Gekner, J. prakt. Chemie 12, 310 (1961)
- 24) H. Funk, Z. anorg. allg. Chemie 297, 108 (1958)
- 25) E. Thilo, H. Funk, Z. anorg. allg. Chemie 273, 33 (1953)
- 26) B. Franke, Z. anorg. allg. Chemie 247, 180 (1941)
- 27) H. Funk, B. Fahlke, Z. anorg. allg. Chemie 334, 105 (1964)
- 28) R. Frydrych, Chem. Ber. 97 Jahrg. 1964 S. 151-158
- 29) H. Funk, R. Frydrych, Special Report 90, Highway Research
Board Nat. Acad. of Sciences, Washington 1966

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von

Herrn Professor Dr. h. F u n k

in der Zeit von

März 1962 bis November 1966

im Anorganisch-Chemischen Institut

der F r e i e n U n i v e r s i t ä t B e r l i n

durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Herbert F u n k

gilt mein besonderer Dank für die Stellung der Aufgabe,
für die stetige Unterstützung bei der Anfertigung dieser
Arbeit und für die Bereitstellung der Mittel.

Dem Institutsdirektor

Herrn Professor Dr. Karl Friedrich J a h r

danke ich für die materielle Unterstützung aus Mitteln
des Instituts.

Lebenslauf

4. 9. 1929	geboren in Palmi/Süditalien
Okt. 35 - Juni 40	Grundschule in Nicotera
Okt. 40 - Juni 43	Ginnasio inferiore "Bruno Vinci" in Nicotera (Untergymnasium)
Febr. 44 - Juli 45	Ginnasio superiore "Bruno Vinci" in Nicotera (Obergymnasium)
Okt. 45 - Juni 49	Liceo Classico "Pio XII" (Abitur)
Okt. 49	Immatrikulation an der Universität Messina; Fachrichtung: Mathematik und Physik
Nov. 50	Immatrikulation an der Freien Universität Berlin, Fakultät: Math.-Nat.;
	Fachrichtung: Mathematik
Okt. 52	von Frau Wanda Beyer (Fürsorgerin) adoptiert und seitdem ständiger Wohnsitz in Berlin
Nov. 52	Änderung der Fachrichtung von Mathematik zu Chemie
Febr. 56	Vordiplom
Juli 57 - Dez. 58	Unterbrechung des Studiums wegen Ableistung des wehrdienstes in Italien
Dez. 58	wiederimmatrikulation an der Freien Univer- sität Berlin
Mai 59 - März 61	Anfertigung der Diplomarbeit unter der Leitung von Professor Dr. R. Riemschneider
Dez. 61	Hauptdiplom

